

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jeffrey WUNDERLICH

PREMIÈRE THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE DES
HYDRATES DE SOUDE.

DEUXIÈME THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. BAUER.....	<i>Président.</i>
WYART.....	} <i>Examineurs.</i>
CURIEN.....	

LIBRAIRIE MASSON ET C^{ie}

120, BOUL. ST-GERMAIN, PARIS, 6^e

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

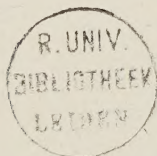
Jeffrey WUNDERLICH

PREMIÈRE THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE DES
HYDRATES DE SOUDE.

DEUXIÈME THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. BAUER.....	<i>Président.</i>
WYART.....	} <i>Examineurs.</i>
CURIEN.....	



LIBRAIRIE MASSON ET C^{ie}
120, BOUL. ST-GERMAIN, PARIS, 6^e

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... J. PÈRES.

PROFESSEURS

G. JULIA..... T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	DESTOUCHES..... T	Théories physiques.
FOCH..... T	Mécanique physique et expérimentale.	M. PRUVOST..... T	Géologie.
PAUTHENIER..... T	Electrotechnique générale.	AMIEL..... T	Chimie génér. (P.C.B.).
DE BROGLIE..... T	Théories physiques.	HOCART..... T	Minéralogie.
PRENANT..... T	Anatomie et Histologie comparées.	J.-P. MATHIEU..... T	Physique (P. C. B.).
GARNIER..... T	Géométrie supérieure.	COUTEAUX..... T	Biol. animale (P.C.B.).
PÈRES..... T	Mécanique des fluides et applications.	MAY..... T	Biologie anim. (P. C. B.).
LAUGIER..... T	Physiologie générale.	CHOQUET..... T	Calcul diff. et intégral.
M. CURIE..... T	Physique (S.P.C.N.).	FELDMANN..... T	Biologie (P. C. B.).
BARRABÉ..... T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	GUINIER..... T	Phys. génér. (P. C. B.).
G. DARMOIS..... T	Calcul des probabilités et Phys. mathématique.	JOST..... T	Physiologie comparée.
J. BURCAROT..... T	Géographie physique et Géologie dynamique.	FORTET..... T	Calcul des probabilités.
PLANTÉFOL..... T	Botanique.	SCHWARTZ..... T	Méthode mathématique de la Physique.
GRASSÉ..... T	Evolution des êtres organisés.	CHOUARD..... T	Physiologie végétale.
PRÉVOST..... T	Chimie organique.	MALAVARD..... T	Aviation.
BOULIGAND..... T	Application de l'analyse à la Géométrie.	BRELOT..... T	Calcul différentiel.
CHAUDRON..... T	Chimie appliquée.	NORMANT..... T	Chimie organ. (P. C. B.).
WYART..... T	Minéralogie.	BÉNARD..... T	Chimie (P. C. B.).
TEISSIER..... T	Zoologie.	BUVAT..... T	Botanique (E. N. S.).
MANGENOT..... T	Biologie végétale.	DUGUE..... T	Statistiques mathématiques.
P. AUGER..... T	Physique quantique et relativité.	GÉLOSO..... T	Chimie (S. P. C. N.).
MONNIER..... T	Physiologie des fonctions.	SOULAIRAC..... T	Psychophysiologie.
PIVETRAU..... T	Paléontologie.	ULRICH..... T	Physiologie végétale.
ROCAUD..... T	Physique (E. N. S.).	MARÉCHAL..... T	Optique théorique et appliquée.
H. CARTAN..... T	Mathématiques (E.N.S.).	KIRRMANN..... T	Théories chimiques.
LAFFITTE..... T	Chimie générale.	CHADEFAUD..... T	Botanique.
FAVARD..... T	Mécanique générale.	DESTRIAU..... T	Physique (M.P.C.).
COULOMB..... T	Physique du Globe.	M ^{lle} LE BRETON..... T	Physiologie générale.
M ^{lle} COUSIN..... T	Biol. anim. (S.P.C.N.).	SALEM..... T	Mathém. générales.
CHRÉTIEN..... T	Chimie minérale.	LELONG..... T	Mathém. générales.
P. DRACH..... T	Zoologie.	DEVILLERS..... T	Anatomie et Histologie comparées.
KASTLER..... T	Physique.	EHRESMANN..... T	Topologie algébrique.
EPHRISSI..... T	Génétique.	FRANÇON..... T	Physique. (S.P.C.N.).
WURMSER..... T	Biologie physico-chimique.	GLANGEAUD..... T	Géographie physique et Géologie dynamique.
RIVIÈRE..... T	Géologie (S.P.C.N.).	GODEMENT..... T	Mathématiques (M.P.C.).
GAUTHIERET..... T	Biologie végétale (P.C.B.).	PISOT..... T	Calcul des probabilités.
LUCAS..... T	Recherches physiques.	ROCH (E.)..... T	Géologie.
A. THOMAS..... T	Biologie cellulaire.	SCHATZMANN..... T	Astrophysique.
ARNULF..... T	Optique appliquée.	TERMIER..... T	Paléontologie stratigraphique.
MAX MORAND..... T	Enseignement de Physique.	ZAMANSKY..... T	Mathématiques générales.
SOLEILLET..... T	Physique.	JOLIOT..... T	Physique nucléaire et Radioactivité
FORTIER..... T	Mécanique expérimentale des fluides.	LENNUIER..... T	Physique (P.C.B.).
DANJON..... T	Astronomie.	RIZET..... T	Génétique.
LAPORTE..... T	Phys. Gén. et Radioact.	M ^{me} TONNELAT..... T	Théories physiques.
JANET..... T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	DIXMIER..... T	Mathématiques (M.P.C.).
PETIT..... T	Biologie maritime.	SOUCHAY..... T	Chimie génér. (P.C.B.).
QUENEY..... T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	AIGRAIN..... T	Physique (P.C.B.).
GALLIEN..... T	Embryologie.	BRUSSET..... T	Chimie minérale.
EICHHORN..... T	Biologie végétale (P.C.B.).	R. LÉVY..... T	Physique théorique.
DE CUGNAC..... T	Biologie végétale (P.C.B.).	LENORMANT..... T	Physiologie.
M ^{lle} CAUCHOIS..... T	Chimie physique.	M ^{me} CHAIX..... T	Chimie biologique.
THELLIER..... T	Physique du Globe.	M ^{me} HUREL-PY..... T	Biol. végétale (P.C.B.).
L'HÉRITIER..... T	Génétique.	PIAUX..... T	Chimie (P.C.B.).
GRIVET..... T	Radio-électricité.	BRUN..... T	Mécanique expérimentale des fluides.
PONCIN..... T	Mécanique des fluides.	LADERER..... T	Chimie biologique.
DUBREIL..... T	Arithmétique et théorie des nombres.	M ^{me} DURREIL..... T	Mathématiques.
QUELET..... T	Chimie organique.	M ^{me} LELONG..... T	Mathématiques (E.N.S.).
CAIGNARD..... T	Géophysique appliquée.	BELLAIR..... T	Géologie (S.P.C.N.).
CHAMPETIER..... T	Chimie macromoléculaire.	COTTE..... T	Physique (M.P.C.).
CUVILLIER..... T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	DUBOIS J. E..... T	Chimie (S. P. C. N.).
JUNG..... T	Pétrographie.	LAMOTTE..... T	Zoologie. (E. N. S.).
THILLAT..... T	Microscopie et diffraction électronique.	MICHEL..... T	Chimie (S.P.C.N.).
WIEMANN..... T	Chimie organique et structurale.	OLMER..... T	Energétique générale.
JACQUINOT..... T	Spectroscopie et physique céleste.	ROUAULT..... T	Physique. Enseig.
VASSY..... T	Phys. de l'atmosphère.	GAUTHIER..... T	Mécanique appliquée.
		BARCHIEWITZ..... T	Chimie physique.
		BROSSEL..... T	Physique atomique.
		BUSER..... T	Biol. animale (P.C.B.).
		CAMUS..... T	Biol. Végétale (P.C.B.).
		CASTAING..... T	Physique générale.
		CURIEN..... T	Minéral. et Cristallog.
		MOYSE..... T	Physiologie végétale.
		NOIROT..... T	Evol. des Etres organ.
		PANNETIER..... T	Chimie (P. C. B.).
		POSSOMPES..... T	Biol. animale (P. C. B.).
		PULMANN..... T	Chimie théorique.
		TEILLAC..... T	Physique nucléaire et Radioactivité.
		TONNELAT..... T	Biol. physico-chimique.
		VILLE..... T	Econométrie.
		WILLEMART..... T	Chimie (P. C. B.).
		BELLAIR..... T	Géologie (S.P.C.N.).

Secrétaire Général..... CH. MONIER

AVANT-PROPOS

La présente étude a été effectuée à l'Institut National de Recherche Chimique Appliquée, anciennement le Laboratoire Central des Services Chimiques de l'État. Je suis profondément reconnaissant à M. J. CHEDIN, son Directeur général et à M. J. MERING, chef du service « rayons X », d'avoir bien voulu m'y accueillir et de m'avoir accordé leur soutien.

Je désire exprimer mes plus vifs remerciements à mon ami Philip HEMILY pour ses conseils infiniment précieux, ainsi que rappeler avec chaleur l'époque de notre collaboration.

Que M^{lle} C. STORA veuille bien trouver ici l'expression de ma gratitude pour l'accueil chaleureux qu'elle m'a toujours réservé dans son Laboratoire de Chimie Cristallographique à la Sorbonne lors de mes multiples visites pour effectuer des calculs avec le photosommateur harmonique de von ELLER.

Je tiens également à remercier M^{lle} C. BILLY,

M. et M^{me} G. von ELLER et MM. V. LUZZATI, R. PASCARD et A.-J. RICHARD — pour l'assistance qu'ils m'ont apportée à la rédaction de ce mémoire sur le fond, autant que sur l'expression.

Je désire exprimer mes remerciements à M. L. NICOLAS qui a bien voulu me faire des mesures de viscosité et à M^{lle} S. COURTECUISSÉ pour m'avoir effectué de nombreuses analyses chimiques.

Tous les calculs mécanographiques ont été exécutés au Service Mécanographique de l'Armée de Terre, Central « René Carmille ». Je remercie ici le lieutenant ESTOUBE et M^{lle} DUREL pour leur concours.

Enfin je n'oublie pas que c'est grâce à l'aide matérielle de la Direction Culturelle du Ministère des Affaires étrangères et du Centre National de la Recherche Scientifique que ce travail a pu être mené à bien.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556011_0034

Contribution à l'étude cristallographique des hydrates de soude

I. — MÉTHODES EXPÉRIMENTALES ET LES STRUCTURES CRISTALLINES DE $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ET DE $2 \text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

PAR J. A. WUNDERLICH (1),

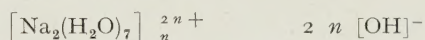
Institut National de Recherche Chimique Appliquée, 12, quai Henri-IV, Paris (4^e), France.

Sommaire. — Le premier chapitre est consacré à un bref aperçu des techniques expérimentales et des méthodes de calculs utilisés au cours des travaux.

Le deuxième chapitre est réservé à la détermination et à la description de la structure cristalline de $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Les paramètres atomiques, déterminés à l'aide des trois sections de Harker, ont été affinés au moyen de projections généralisées et de « séries-différence ». Les atomes formant les feuillets illimités de cette structure, sont liés entre eux par un réseau de liaisons de coordination ($\text{Na}-\text{OH}$ et $\text{Na}-\text{H}_2\text{O}$) et de liaisons-hydrogène (entre H_2O et OH^-).

Le troisième chapitre décrit les méthodes utilisées pour déterminer la structure de $2 \text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (fonction P (U, V, W) et égalités de Zachariasen). Des projections généralisées ont également été utilisées pour affiner cette structure. La structure est formée de chaînes d'octaèdres, chacun partageant alternativement une arête et une face avec l'octaèdre suivant. Chaque ion OH^- est lié à cinq molécules d'eau par des liaisons-hydrogène qui forment un réseau tridimensionnel.

La formule développée est la suivante :



Liste des symboles utilisés.

a, b, c, β	paramètres de la maille cristalline.
a^*, b^*, c^*, β^*	paramètres de la maille réciproque.
$\vec{r}$	vecteur de position dans l'espace cristallin.
$\vec{R}$	vecteur de position dans l'espace vectoriel de Patterson.
$\vec{s}$	vecteur de position dans l'espace réciproque $ \vec{s} = 2 \sin \theta / \lambda$.
V	volume de la maille cristalline.
A	l'aire d'une projection sur un plan.
x, y, z	coordonnées fractionnelles dans l'espace cristallin.
x_i, y_i, z_i	coordonnées fractionnelles de l'atome i .
U, V, W	coordonnées fractionnelles dans l'espace vectoriel de Patterson.
θ	l'angle de Bragg.

λ	longueur d'onde du rayonnement X exprimé en Å. Pour $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,542 \text{ Å}$.
$h k l$	les indices de Miller.
$h k L$	indication que h et k sont variables et que l est constant.
H'	le point $h'k'l'$ dans le réseau réciproque.
N	nombre total d'atomes dans la maille cristalline.
Z_i	nombre atomique de l'atome i .
f_i	facteur de diffusion atomique de l'atome i .
$\hat{f}$	facteur de diffusion atomique unitaire $= f_i / Z_i$.
$\langle f_i \rangle$	valeur moyenne de f_i pour une zone donnée de $\vec{s}$.
$F_{\vec{s}}$	facteur de structure au point $\vec{s}$.
$F(h k l)$	facteur de structure du plan $h k l$.
F_o	facteur de structure observé.
F_c	facteur de structure calculé.
F_{PATT}^o	amplitude utilisée dans le calcul de P (U, V, W).
$F_{\vec{s}L}$	facteur de structure du plan $\vec{s} L$, se

(1) Adresse actuelle : Chemistry School, Institute of Technology, University of Minnesota, Minneapolis 14, Minnesota, États-Unis.

	trouvant sur la strate L du réseau réciproque.
$\alpha_s^{\rightarrow}$	l'angle de phase de $F_s^{\rightarrow}$.
$F(\text{OOO})$	le nombre d'électrons dans la maille cristalline $= \sum_i^N Z_i$.
$U(hkl)$	facteur de structure unitaire du plan $hkl = F(hkl) / \sum_i F(\text{OOO})$.
n_i	fraction du nombre total d'électrons associé à l'atome $i = Z_i / F(\text{OOO})$.
$S_{H'}$	le signe de $F(H')$ où $H' = h'k'l'$.
$\rho(\vec{r})$	la densité électronique à $\vec{r}$.
$\rho(x, y, z)$	la densité électronique au point (x, y, z) .
ρ_o	série de densité électronique observée.
ρ_e	série de densité électronique calculée.
$\rho_o - \rho_e$	série de « Fourier-différence ».
$P(\vec{K})$	fonction de Patterson.
$P(U, V, W)$	valeur de la fonction de Patterson au point (U, V, W) .
$P_{ij}(x, y, z)$	fonction de Patterson unidimensionnelle et théorique représentant le pic dû aux atomes i et j .
$\rho_L(x, y)$	projection généralisée de $\rho(x, y, z)$ sur le plan (001) , utilisant les spectres hkl .
$C_L(x, y)$	projection généralisée partielle — modulation cosinus.
$S_L(x, y)$	projection généralisée partielle — modulation sinus.
	$\rho_L(x, y) = C_L(x, y) + i S_L(x, y)$.
B	facteur d'agitation thermique.
k	facteur d'échelle absolue.
K	facteur d'échelle absolue calculé d'après les statistiques de Wilson $= k^2$.
p	constant dans la fonction de forme $\exp(-\pi^2 s^2 / p)$.
	$p = 7,25$ au cours de nos travaux.
R	rayon du cristal, supposé sphérique.
μ	coefficient linéaire d'absorption.
R_1	$\frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_c }$.
R	$\frac{ F_o - F_c }{ F_o }$.
Δr_{ij}	erreur quadratique moyenne sur la position de l'atome i .
Δd_i	erreur quadratique moyenne sur la distance entre les atomes i et j .
$U_u^{\rightarrow}$	transformée de Fourier de la fonction $T_t^{\rightarrow}$.
$T_t^{\rightarrow}$	fonction à transformer.
$\vec{u}$ et $\vec{i}$	vecteurs de position associés à $U_u^{\rightarrow}$ et $T_t^{\rightarrow}$ respectivement.
α_i	l'angle de phase de $T_t^{\rightarrow}$.

INTRODUCTION.

De nombreuses recherches sur les processus de nitration et de mercerisation de la cellulose ont été effectuées par Chedin et ses collaborateurs (1956) au Laboratoire Central des Services Chimiques de l'État.

Pour mieux comprendre le mécanisme de ces réactions et les structures des composés

obtenus, il serait souhaitable de mieux connaître la structure de l'acide nitrique et de la soude en phase aqueuse.

Si les méthodes actuelles pour étudier la structure d'un liquide ne donnent que des renseignements fragmentaires, il n'en est pas de même pour l'étude de la structure d'un corps cristallin. En effet, les développements récents des méthodes de résolution des structures cristallines (Lipson et Cochran, 1953), ont permis d'étudier des composés de plus en plus complexes, tout en augmentant la précision des résultats.

La connaissance de la structure de la phase cristalline est susceptible d'indiquer quelle serait la nature de la phase liquide. C'est pourquoi l'étude systématique des structures cristallines des hydrates de l'acide nitrique et de la soude a été entreprise dans ce laboratoire. Luzzati (1951, a, b; 1953, a, b) a déterminé les structures de l'acide nitrique anhydre ainsi que celles des deux hydrates contenant une et trois molécules d'eau. Deux hydrates de la soude ($\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ont déjà été étudiés par Hemily (1953; 1957 a). Nous nous sommes proposés d'étendre ces travaux en étudiant les structures cristallines de $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $2\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

En collaboration avec Hemily (Hemily et Wunderlich, 1957), nous avons déterminé les données cristallographiques de cinq autres hydrates.

Notons enfin que la série des hydrates de la soude nous offrait un cas très favorable pour étudier le rôle de l'eau dans les hydrates.

Ces deux dernières études feront l'objet d'une communication ultérieure (Wunderlich, 1959).

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

A. PRÉPARATION DES CRISTAUX.

Pour la préparation des différents hydrates, nous nous sommes basés sur le diagramme binaire $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ établi par Pickering (1893).

Les cristaux ont été préparés en laissant lentement refroidir des solutions de soude (300 cm^3 environ), soit à la température ambiante, soit dans des bains de glace/sel ou de neige carbonique/éther selon la concentration de la solution.

Les cristaux ont été isolés par décantation

de la liqueur mère avant solidification totale. Nous nous sommes aperçus qu'après une première cristallisation, une solution ne donnait généralement plus qu'une masse microcristalline lors des essais ultérieurs.

B. MANIPULATION DES CRISTAUX.

Les hydrates de la soude fondent à des températures variant entre -27°C et $+65^{\circ}\text{C}$. Cependant toutes les manipulations de cristaux doivent être effectuées à basse température (-100°C ou en dessous) quel que soit le point de fusion, afin d'éviter l'absorption de l'humidité et de CO_2 de l'atmosphère. Les cristaux peuvent être conservés indéfiniment dans des tubes de Pyrex à bouchon métallique vissé, maintenus à -80°C dans de la neige carbonique.

Nous avons examiné et taillé les cristaux sur une platine de laiton partiellement immergée dans de l'air liquide (Luzzati, 1953, a).

C. PRISE DES SPECTRES DE DIFFRACTION DE RAYONS X.

Les données de diffraction de rayons X ont été obtenues à l'aide d'une chambre de Weissenberg sur laquelle avait été adapté un système de refroidissement (Richard, 1955). Celui-ci consistait essentiellement en un Dewar dans lequel on faisait bouillir de l'azote liquide, le gaz froid étant amené sur le cristal par un tube monté dans l'axe de la chambre.

Pour empêcher la condensation de la vapeur d'eau sur le sélecteur de strates nous faisons passer un débit d'air comprimé entre ce dernier et le film. Nous avons également fermé la fente du sélecteur par une feuille de polystyrène et bouché son extrémité par de la laine de verre afin de limiter la formation de glace sur le cristal.

Les températures auxquelles nous avons pris les clichés n'ont pas été contrôlées avec précision. Cependant nous avons respecté autant que possible les mêmes conditions expérimentales. Un thermomètre placé dans le jet d'azote froid indiquait -100°C environ.

Dans toutes nos expériences, nous avons utilisé les rayonnements K_α et K_β du cuivre. Nous avons pu explorer le réseau réciproque jusqu'à une valeur de $s = 2 \sin \theta / \lambda = 1,4 \text{ \AA}^{-1}$ grâce aux réflexions K_β , dont les homologues K_α se trouveraient au-dehors du film.

D. MESURE DES PARAMÈTRES.

Les paramètres des mailles élémentaires ont été mesurés sur les clichés de Weissenberg. Le rayon de la chambre étant mal défini, nous avons superposé sur les clichés des équateurs le diagramme de Debye-Scherrer d'un fil d'aluminium pur, dont les lignes donnent des points de repère de $\sin \theta$ le long du cliché.

Nous avons calculé les angles β à la fois par la méthode de Buerger (1942) (« Angular Lag ») et en utilisant la relation :

$$\cos \beta = (h^2 a^{*2} + l^2 c^{*2} - s_{hol}^2) / 2hl a^* c^* \quad (s = 2 \sin \theta / \lambda)$$

cette dernière donnant des valeurs plus précises.

E. MESURE DES INTENSITÉS.

Nous avons enregistré les taches par la méthode des films superposés, la chambre permettant d'en mettre jusqu'à 6. Toutes les mesures d'intensité ont été faites par comparaison visuelle avec une échelle de densité, prise avec le même cristal chaque fois que cela fut possible.

La correction tenant compte des facteurs de Lorentz, de polarisation et de Cox et Shaw a été faite rapidement grâce à l'abaque construite par Lu (1943). Ce graphique donne la valeur globale de la correction en fonction de l'angle d'équi-inclinaison μ et du vecteur $\vec{s}$ de position dans l'espace réciproque. Quand l'angle μ dépassait 35° , nous avons utilisé le facteur analogue :

$$\frac{1 + \cos^2 2 \theta_{hkl}}{\sin 2 \theta_{hkl}} \cdot \frac{\sin \theta_{hkl}}{\sin \theta_{hol}}$$

En raison des difficultés expérimentales nous n'avons pas pu mesurer la forme des cristaux. Par conséquent, nous n'avons pas affecté les intensités d'un facteur d'absorption, sauf très grossièrement dans le cas de $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (voir partie II, 1959).

F. MESURES DE DENSITÉ.

La densité des cristaux a été mesurée par une méthode de flottaison où l'on fait varier la densité du liquide par changement de température. Connaissant le coefficient de dilatation

thermique du liquide, on peut mesurer la densité du cristal à la température de flottaison. Cette méthode permet d'obtenir rapidement à 1 % près des valeurs de densité variant de 0,8 à 2,5 g.cm⁻³, environ, à des températures s'échelonnant de -100° C à +200° C environ. (Nous avons exposé cette méthode en détail dans une communication antérieure (Wunderlich, 1958).

G. ANALYSES CHIMIQUES.

Nous avons effectué des analyses chimiques sur huit des neuf phases étudiées. Nous avons déterminé la teneur en sodium par gravimétrie et l'alcalinité par titration avec une solution d'acide sulfurique étalon.

H. CALCULS.

Les calculs numériques des séries de Fourier : fonctions de Patterson, distribution de densité électronique et de « Fourier-différence » et projections généralisées ont été effectués soit avec les bandelettes de Beevers et Lipson, soit à l'aide du calculateur électronique « Gamma » (Bull). Nous nous sommes également servis du calculateur « Gamma » pour les calculs numériques des facteurs de structure.

Pour l'affinement de la structure de 2NaOH.7H₂O, les cycles successifs de calculs des phases, des facteurs de structure, et de la densité électronique, ou des projections généralisées ont été effectués rapidement, grâce au photosommateur harmonique de von Eller (1955, a).

Cet appareil permet de calculer par analogie optique des transformées de Fourier bidimensionnelles à spectre discontinu.

Soit à calculer la fonction :

$$U_u = \sum_{\vec{t}} T_{\vec{t}} \cos 2\pi (\vec{u} \cdot \vec{t} + \alpha_{\vec{t}})$$

où $T_{\vec{t}}$ représente la fonction à transformer, $\vec{u}$ et $\vec{t}$ sont les vecteurs de position correspondant à U_u et $T_{\vec{t}}$ respectivement, $\alpha_{\vec{t}}$ est la phase de $T_{\vec{t}}$. La fonction U_u est obtenue par intégration sur émulsion photosensible. Les valeurs discrètes de $T_{\vec{t}}$ sont introduites sous forme de temps de pose, l'intensité de chaque $T_{\vec{t}}$ étant modulée par une fonction cosinus de fréquence et d'orientation $\vec{t}$, présentant à l'origine une phase $\alpha_{\vec{t}}$.

Pour la mesure des phases $\alpha_{\vec{s}}$ des facteurs

de structure $F_{\vec{s}}$, l'expression générale devient, pour les facteurs $F_{\vec{s}}$ de la strate L du réseau réciproque :

$$|F_{\vec{s}L}| \exp i \alpha_{\vec{s}L} = \sum_i Z_i \exp 2\pi i (\vec{r}_i \cdot \vec{s} + Lz_i).$$

Notons que les intensités Z_i remplacent les valeurs de f_i d'une transformée de Fourier à spectre continu. Ceci correspond à construire une structure hypothétique formée d'atomes « ponctuels » de « poids » proportionnel à leur nombre atomique. Cette restriction ne perturbe que peu les résultats, mais est susceptible de fournir des phases erronées quand $|F_{\vec{s}}|$ est faible pour des structures contenant plus d'un élément.

Pour atténuer cet effet, nous avons divisé le réseau réciproque en plusieurs zones de $\vec{s}$, calculant pour chaque zone les valeurs moyennes de f_{Na} et f_o . En répétant le calcul pour chaque rapport de $\langle f_{Na} \rangle / \langle f_o \rangle$ nous nous rapprochons donc d'une structure contenant des atomes « réels ». Cette amélioration a introduit encore plusieurs changements de phase, non seulement comme on pouvait s'y attendre, pour les facteurs de structure faibles, mais également pour quelques facteurs plus importants.

Ajoutons enfin que nous avons utilisé les valeurs de f_{Na} en fonction de $\sin \theta$ publiées par Mac Gillavry et al. (1955), celles de f_o données par Hoerni et Ibers (1954).

LA STRUCTURE CRISTALLINE DE NaOH.H₂O (1)

REMARQUES PRÉLIMINAIRES.

Le monohydrate de soude est obtenu à partir de solutions titrant de 51 à 74 % de soude, les points de congélation étant pour ces limites de +12° C et +62° C respectivement. Les cristaux fondent à +65° C, ce qui correspond bien au diagramme de phase de Pickering (1893) (fig. I-1) qui, pour NaOH = 70 % donne un point de congélation égal à 63,3° C.

Les cristaux se présentent sous forme de lamelles, se courbent facilement et se brisent avec une cassure dentelée.

(1) Cette étude a déjà fait l'objet d'une note préliminaire (Wunderlich, 1957).

Il existe un plan de clivage parfait perpendiculaire à l'axe $\vec{b}$, les feuillets pouvant être séparés avec la même facilité que dans un mica.

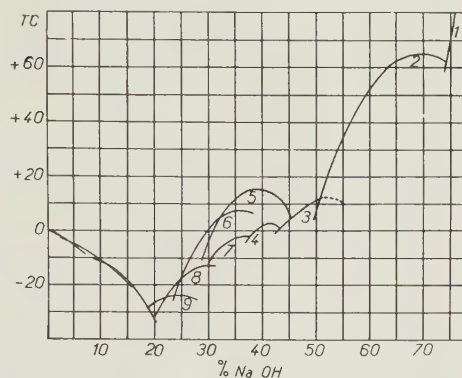


FIG. I-1. — Diagramme binaire soude/eau de Pickering.
Ordonnée : Température de congélation
Abscisse : pour cent de NaOH

Courbe 1 : NaOH
— 3 : NaOH.2 H₂O
— 5 : NaOH.3,5 H₂O
— 7 : NaOH.4 H₂O (β)
— 9 : NaOH.7 H₂O
Courbe 2 : NaOH.H₂O
— 4 : NaOH.3, 11 H₂O
— 6 : NaOH.4 H₂O (α)
— 8 : NaOH.5 H₂O

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES.

NaOH.H₂O cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres de la maille élémentaire sont :

$$\begin{aligned} a &= 6,21 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ b &= 11,72 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 6,05 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ V &= 440 \pm 4 \text{ \AA}^3. \end{aligned}$$

Les clichés de Weissenberg présentent les extinctions systématiques suivantes :

$$\begin{aligned} okl \text{ avec } l &= 2n + 1 \\ hol & \text{ — } h = 2n + 1 \\ hko & \text{ — } k = 2n + 1. \end{aligned}$$

Celles-ci indiquent sans équivoque le groupe spatial Pcab — D_{2h}¹⁵.

La densité des cristaux a été mesurée dans l'iodure de butyle normal à — 65° C et dans dichlorodifluorométhane (« Fréon ») à — 104° C. Les valeurs obtenues sont 1,75 et 1,74 g.cm⁻³ respectivement. La densité calculée pour 8 unités asymétriques de NaOH.H₂O par maille élémentaire est égale à 1,72 ± 0,02 g. cm⁻³.

Par conséquent tous les atomes sont dans les positions générales :

$$\begin{aligned} &\pm (x, y, z); \pm \left(\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z\right); \\ &\pm \left(x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z\right); \pm \left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z\right). \end{aligned}$$

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE.

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ que nous calculons pour localiser les atomes dans le cristal est la transformée de Fourier des facteurs de structure F_s^* ,

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_s |F_s^*| \cos 2\pi (\vec{r} \cdot \vec{s} + \alpha_s^*).$$

La résolution d'une structure se réduit essentiellement à déterminer les valeurs des angles de phase α_s^* , car l'expérience nous permet d'obtenir seulement les modules de F_s^* .

Par contre la fonction de Patterson est la transformée de Fourier, non de F_s^* , mais de F_s^2 et peut s'écrire :

$$P(\vec{R}) = \frac{1}{V} \sum_s F_s^2 \cos 2\pi (\vec{R} \cdot \vec{s}).$$

Cette fonction est périodique, réelle, centrosymétrique et peut être calculée directement d'après les données expérimentales. Elle représente la distribution de toutes les distances interatomiques dans le cristal. C'est justement cette distribution qui nous permet, en principe, de dériver les positions de tous les atomes.

Si le cristal contient des éléments de symétrie autres qu'un centre d'inversion, les extrémités des vecteurs correspondant à des paires d'atomes reliés par ces éléments de symétrie se trouvent sur des sections ou des lignes particulières, dans $P(\vec{R})$. Ce sont les sections ou les lignes de Harker. On y trouve non seulement les pics de Harker qui donnent directement les coordonnées des atomes mais généralement d'autres pics se trouvant fortuitement sur ces lignes ou sections, ou à leur voisinage immédiat.

De même que pour $\rho(\vec{r})$, $P(\vec{R})$ peut être calculé dans trois dimensions ou plus aisément en projetant la fonction sur des plans du cristal.

Nous avons déterminé la structure de NaOH.H₂O en analysant les trois sections de Harker $P\left(\frac{1}{2}, V, W\right)$, $P\left(U, \frac{1}{2}, W\right)$ et $P\left(U, V, \frac{1}{2}\right)$ ainsi que la projection de Patterson $P(U, V)$.

Ces trois fonctions sont représentées sur la figure I-2. A titre de comparaison, nous y avons indiqué les vecteurs interatomiques calculés à partir des coordonnées définitives.

La projection généralisée (Cochran et Dyer, 1952) de la fonction $\rho(x, y, z)$ sur un plan perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$, par exemple, est définie par la relation :

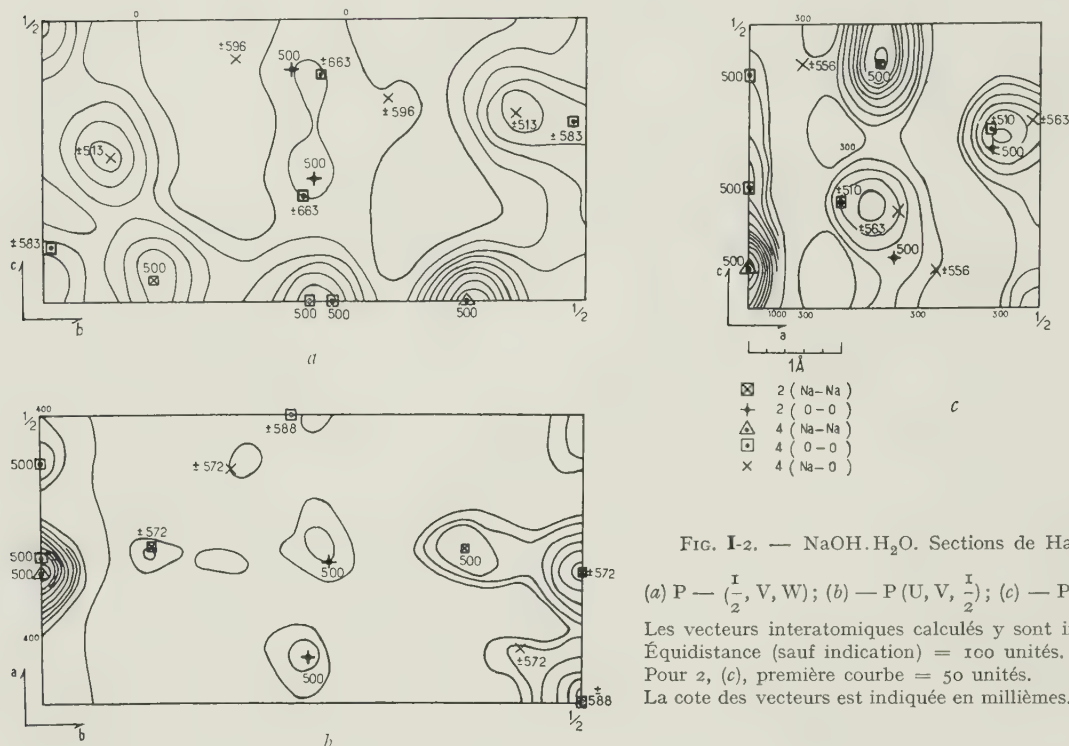


FIG. I-2. — NaOH.H₂O. Sections de Harker.

(a) $P - \left(\frac{I}{2}, V, W\right)$; (b) $P(U, V, \frac{I}{2})$; (c) $P(U, \frac{I}{2}, W)$.

Les vecteurs interatomiques calculés y sont indiqués.
Équidistance (sauf indication) = 100 unités.
Pour 2, (c), première courbe = 50 unités.
La cote des vecteurs est indiquée en millièmes.

Nous avons d'abord localisé l'atome de sodium à l'aide des sections de Harker. Les positions des atomes d'oxygène ont été trouvées sur la projection $P(U, V)$, en cherchant les vecteurs (Na-O) correspondant aux vecteurs $\vec{R}$ égal à $(r_i - r_j)$ et $(r_i + r_j)$. Les sections de Harker ont servi à confirmer les positions obtenues ainsi qu'à fournir les coordonnées z des atomes d'oxygène.

AMÉLIORATION DES PARAMÈTRES ATOMIQUES.

L'amélioration des positions atomiques a été effectuée sur les trois projections (x, y) , (y, z) et (x, z) . Nous avons calculé des projections de densité électronique et pour finir des séries de « Fourier-Différence » ($\rho_o - \rho_c$) quand les calculs successifs de facteurs de structures F_o n'indiquaient plus de changement de phase α_o .

$$\rho_L(x, y) = \frac{1}{A} \sum_k \sum_h F(hkL) \exp - 2\pi i (hx + ky).$$

Dans le cas d'une structure centrosymétrique nous avons :

$$|\rho_L(x, y)| = \left[C_L^2(x, y) + S_L^2(x, y) \right]^{1/2}$$

où

$$C_L(x, y) = \frac{1}{A} \sum_h \sum_k F(hkL) \cos 2\pi (hx + ky),$$

et

$$S_L(x, y) = -\frac{1}{A} \sum_h \sum_k F(hkL) \sin 2\pi (hx + ky).$$

Nous avons calculé les trois fonctions $C_1(x, y)$, $S_1(x, y)$, et $\rho_1(x, y)$, pour NaOH.H₂O.

La fonction $\rho_L(x, y)$ a la même apparence que $\rho(x, y)$ mais les hauteurs des pics diminuent lorsque L croît. Les hauteurs des pics de

$C_L(x, y)$ et $S_L(x, y)$ seront fonction de $\cos 2\pi Lz_i$ et $\sin 2\pi Lz_i$ respectivement par rapport à $\rho(x, y)$.

Les coordonnées z peuvent donc être obtenues en utilisant les relations :

$$\cos 2\pi Lz_i = \frac{C_L(x, y)}{\rho(x, y)} i$$

$$\text{et } \sin 2\pi Lz_i = \frac{S_L(x, y)}{\rho(x, y)} i$$

ou encore

$$\operatorname{tg} 2\pi Lz_i = \frac{S_L(x, y)}{C_L(x, y)} i.$$

De plus, des valeurs indépendantes des coordonnées x , et y sont données par $C_L(x, y)$, et $S_L(x, y)$ ainsi que par $\rho_L(x, y)$.

Dans le cas présent ces valeurs de x et y sont bien plus précises que celles déterminées sur la projection équatoriale puisqu'elles dépendent d'environ deux fois plus de facteurs de structure (la strate hkl ne présentant pas les extinctions de l'équateur).

La fonction $\rho_1(x, y)$, représentée sur la figure I-3, montre trois pics bien résolus correspondant aux atomes de sodium et d'oxygène.

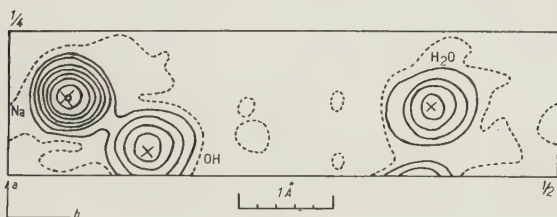


FIG. I-3. — NaOH.H₂O. La projection généralisée $|\rho_1(x, y)|$
Équidistance = 25 unités ; tirets = 10 unités
X : Positions définitives des atomes.

Sur la projection $\rho(x, z)$ les atomes d'oxygène empiètent les uns sur les autres, ce qui gêne la détermination précise de leurs coordonnées x et z .

Au contraire les valeurs de $\cos 2\pi Ky_i$ avec $K = 1$, pour les atomes d'oxygène, sont élevées mais de signes opposés. Par conséquent la projection généralisée partielle $C_1(x, z)$ conduit à une très bonne résolution des positions atomiques pour ces deux atomes. Sur la figure I-4, nous comparons les fonctions $\rho(x, z)$ et $C_1(x, z)$.

La structure étant dès lors connue avec une bonne précision, nous avons utilisé les données à trois dimensions. Un calcul de facteurs de

structure $F(hkl)$ nous a permis de représenter graphiquement la relation :

$$\ln \langle F_o/F_c \rangle = \ln k + B \sin^2 \theta / \lambda^2.$$

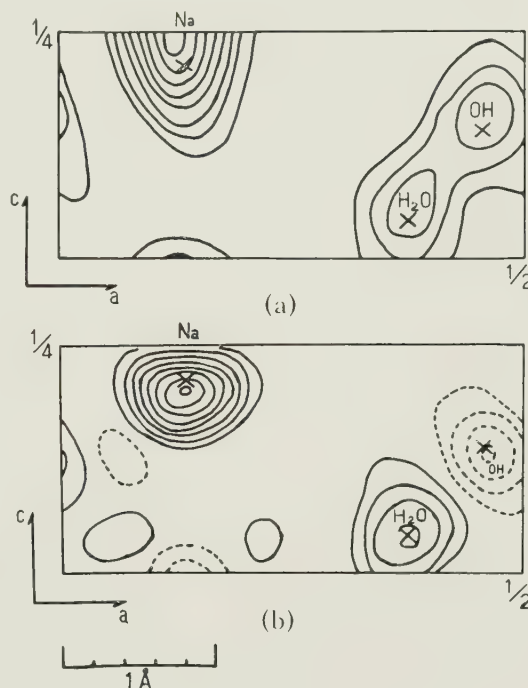


FIG. I-4. — NaOH.H₂O. (a) Projection $\rho(x, z)$. (b) Projection généralisée partielle $C_1(x, z)$.

Équidistance = 50 unités

Dans 4(b), la courbe zéro est omise et les courbes négatives sont en tirets.

X : Positions définitives des atomes.

La courbe obtenue semblait indiquer que le facteur d'agitation thermique B était pratiquement nul et que le facteur d'échelle était presque égal à l'unité. Pour le facteur $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ on trouve 0,203.

De plus au cours de nos tentatives pour localiser les atomes d'hydrogène nous avons calculé une série de « densité-différence » dans trois dimensions. On y a trouvé 17 pics dont les hauteurs étaient de l'ordre de ce que l'on pouvait escompter pour des atomes d'hydrogène. Nous avons été surpris de constater des dépressions atteignant $-5 e/\text{\AA}^3$ aux positions des atomes de sodium et d'oxygène. Ces dépressions indiquaient nettement qu'il existait un facteur d'agitation thermique et que k était supérieur à l'unité, résultat en contradiction avec ce que nous venons de dire à l'ins-

tant. Nous avons invoqué les facteurs d'absorption ($\mu = 33,5 \text{ cm}^{-1}$) et d'extinction secondaire pour expliquer pour quelle raison les rapports F_o/F_c aux faibles valeurs de $\sin^2\theta$ étaient si peu élevés. Ces deux facteurs diminuent les intensités des faisceaux diffractés et influent surtout pour les valeurs de $\sin \theta$ inférieures à 0,600. Par ailleurs, il est aisément concevable que, pour des cristaux lamellaires, de dimensions très variables et recouverts de liquide mère, ces deux facteurs pourraient jouer un rôle important.

Il est regrettable que les difficultés expérimentales aient rendu impossible toute mesure de la forme des cristaux, ce qui aurait été nécessaire pour tenir compte des effets d'absorption.

Cependant, en supposant les cristaux sphériques, ce qui est bien loin de la vérité, nous avons appliqué une correction pour l'absorption en fonction de $\sin \theta$ (Evans et Ekstein, 1952). Par essai et erreur nous avons trouvé que les écarts entre $|F_o|$ et $|F_c|$ sont moindres quand on prend $B = 2,38 \text{ Å}^2$, $k = 2,1$ et $\mu R = 2,0$, ce qui correspondrait à un cristal sphérique de rayon $R = 0,6 \text{ mm}$. Après cette correction, le facteur R_1 est ramené de 0,203 à 0,174.

Sur le tableau I-III de facteurs de structure, nous pouvons noter que, pour la plupart des $|F_c|$ élevés, $|F_c|$ est supérieur à $|F_o|$ pour les faibles valeurs de $\sin \theta$, cet effet pouvant être attribué aux effets d'extinction secondaire. Il faut préciser que ce sont justement les facteurs de structure dont les valeurs de $\sin \theta$ sont comprises entre 0 et 0,5 environ qui sont influencés par les effets de diffraction dus aux atomes d'hydrogène. La contribution à F_c des atomes d'hydrogène devient négligeable pour des valeurs de $\sin \theta$ plus élevées.

Dans de telles circonstances, nous avons jugé que l'affinement de cette structure serait sans signification et nous avons renoncé à localiser les atomes d'hydrogène.

Nous présentons sur le tableau I-I les coordonnées définitives des atomes de sodium et d'oxygène.

TABLEAU I-I. — $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.
Coordonnées définitives des atomes.

ATOME	x	y	z
Na	0,136	0,053	0,214
O(H_2O)	0,123	0,383	0,956
O(OH)	0,040	0,126	0,858

DISCUSSION DE L'ERREUR.

Il existe deux méthodes principales pour évaluer la précision des paramètres atomiques obtenus. L'une, développée par Luzzati (1952), est une méthode statistique, basée sur l'hypothèse que les écarts entre $|F_o|$ et $|F_c|$ sont dus exclusivement aux erreurs sur les positions atomiques. Cette méthode donne toujours une surestimation de l'erreur moyenne sur les paramètres atomiques (Δr_i), mais on constate malheureusement que plus on s'approche de la solution, moins la méthode devient valable, surtout si l'on sait que les erreurs expérimentales sont importantes.

L'autre méthode, due à Cruickshank (1949), tient compte de toutes les erreurs mais exige que les valeurs de Δr_i soient faibles. Par conséquent, cette méthode sous-estime les erreurs sur les positions atomiques.

En calculant la fonction R de Luzzati :

$(R = \overline{|F_o| - |F_c|} / \overline{|F_o|})$ en fonction de $\sin \theta$ nous avons obtenu une valeur de $\overline{\Delta r_i}$ égale à 0,05 Å. Dans le calcul de Cruickshank, l'erreur moyenne $\overline{\Delta r_i}$ est donnée par l'expression :

$$\Delta r_i = \overline{|\text{grad}(\rho_o - \rho_c)|_i} / \delta^2 \rho_o / \delta r^2_i.$$

Nous avons relevé la valeur moyenne de $|\text{grad}(\rho_o - \rho_c)|$ en 150 points quelconques de la « série-différence » à trois dimensions, en excluant les valeurs de $(\rho_o - \rho_c)$ près des positions des atomes de sodium et d'oxygène.

Nous avons trouvé que $\overline{\Delta r_i}$ est de l'ordre de 0,005 Å.

Cette valeur est dix fois inférieure à celle déterminée par la méthode de Luzzati et nous pensons qu'elle est la plus valable pour deux raisons.

TABLEAU I-II. — $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.
Les valeurs successives de R_1
après chaque stade d'affinement.

$okl \dots$	0,347	0,158		0,157	0,118
$hol \dots$	0,312	0,238	0,179	0,161	0,154
$hko \dots$	0,401	0,203	0,189	0,138	0,174
$hkl \dots$				0,203	0,174

(I) Les derniers calculs de la fonction $(\rho_o - \rho_c)$ en projection ne présentent que de très faibles gradients près des positions des atomes

TABLEAU I-III. — $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Tableau de facteurs de structure observés et calculés. $h k o$

$h k$	$1/2 F_o$	$1/2 F_c$	$h k$	$1/2 F_o$	$1/2 F_c$	$h k$	$1/2 F_o$	$1/2 F_c$
0 0	—	108	2 6	3,6	1,6	4 12	3,0	4,5
0 2	25,2	33,6	2 8	10,9	10,3	5 2	7,2	4,6
0 4	33,0	37,7	2 10	1,9	1,3	5 4	11,2	10,3
0 6	22,2	15,1	2 12	3,8	—	5 6	16,2	17,8
0 8	3,3	3,9	2 14	< 0,7	0,2	5 3	4,4	4,5
0 10	10,1	9,8	3 2	13,2	8,0	5 10	6,6	6,4
0 12	12,1	14,7	3 4	12,0	9,7	5 12	6,1	4,0
1 2	4,9	5,0	3 6	9,1	9,2	6 0	4,8	4,1
1 4	23,4	19,6	3 8	5,7	6,0	6 2	4,6	3,1
1 6	26,9	23,4	3 10	< 1,4	0,7	6 4	1,3	0,9
1 8	9,4	9,5	3 12	5,2	4,7	6 6	2,5	1,2
1 10	4,4	4,3	4 0	27,8	25,2	6 8	3,4	2,2
1 12	8,0	7,0	4 2	18,4	16,1	7 2	4,9	5,3
1 14	3,9	3,4	4 4	1,7	0,4	7 4	1,7	1,3
2 0	17,4	16,8	4 6	11,2	8,2	7 6	5,5	6,7
2 2	6,7	3,6	4 8	9,1	7,1	8 0	5,3	5,5
2 4	18,3	16,9	4 10	4,8	5,2	8 2	3,8	3,4
$h k l$								
1 1	4,2	2,8	2 12	1,2	2,3	4 9	3,2	2,0
1 2	3,1	0,3	2 13	1,8	2,4	4 10	2,4	2,2
1 3	< 1,2	1,8	2 14	< 0,5	0,2	4 11	1,6	1,7
1 4	19,1	19,8	3 1	9,6	8,3	4 12	2,6	3,1
1 5	3,6	2,7	3 2	22,5	23,9	5 1	3,9	4,0
1 6	19,7	22,0	3 3	11,2	12,1	5 2	6,7	6,9
1 7	1,7	0,1	3 4	16,7	17,5	5 3	4,7	4,7
1 8	1,1	4,0	3 5	9,1	9,4	5 4	5,8	5,2
1 9	5,5	4,2	3 6	5,8	5,7	5 5	4,4	4,6
1 10	6,6	5,3	3 7	6,8	7,1	5 6	2,3	1,4
1 11	3,4	3,1	3 8	3,8	4,7	5 7	2,9	2,8
1 12	3,6	3,3	3 9	7,8	7,8	5 8	< 1,2	1,2
1 13	< 1,0	0,7	3 10	< 1,4	2,3	5 9	3,1	4,0
1 14	< 0,7	1,6	3 11	< 1,2	0,8	5 10	< 0,8	1,0
2 0	15,6	16,5	3 12	4,0	3,8	6 0	11,6	11,6
2 1	21,8	20,8	3 13	1,9	2,6	6 1	1,7	1,7
2 2	19,4	22,5	3 14	3,8	5,4	6 2	7,2	6,5
2 3	21,6	23,8	4 0	14,2	12,9	6 3	3,9	3,3
2 4	14,5	18,6	4 1	6,1	4,2	6 4	1,9	0,6
2 5	4,0	4,9	4 2	4,6	3,9	6 5	2,8	1,5
2 6	9,8	7,6	4 3	3,6	3,2	6 6	3,1	2,2
2 7	9,3	8,4	4 4	6,0	5,2	6 7	< 1,0	0,7
2 8	16,5	19,1	4 5	6,1	4,4	6 8	2,5	2,9
2 9	3,1	4,2	4 6	2,1	1,4	6 9	1,0	0,4
2 10	9,7	11,4	4 7	3,6	3,2	6 10	3,8	4,6
2 11	3,4	4,8	4 8	1,5	1,4	7 1	1,6	0,7
7 2	6,3	4,4	7 4	5,5	5,5			
7 3	3,0	2,3	7 5	1,6	1,9			

de sodium et d'oxygène qui correspondent à des déplacements de quelques millièmes d'Angström seulement.

(2) Comme nous l'avons déjà constaté, les écarts entre $|F_o|$ et $|F_c|$ étaient dus surtout aux erreurs expérimentales (résultat des effets d'absorption et d'extinction, par exemple).

Étant donné que la méthode de Cruickshank sous-estime l'erreur nous avons admis qu'une valeur intermédiaire, de l'ordre de 0,015 Å, serait plus proche de la vérité.

L'erreur moyenne sur une distance interatomique est donnée par la relation :

$$\overline{\Delta d_{ij}} = (\overline{\Delta r_i^2} + \overline{\Delta r_j^2})^{1/2} \\ \simeq \sqrt{2} \overline{\Delta r_i}.$$

Pour $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\overline{\Delta d_{ij}}$ serait de l'ordre de 0,025 Å environ.

On peut montrer (Cruickshank, 1949) que pour une erreur moyenne $\overline{\Delta r_{ij}} = 0,015$ Å, deux liaisons interatomiques voisines peuvent être considérées comme égales tant qu'elles ne diffèrent pas d'au moins 0,05 Å.

Finalement nous donnons sur le tableau I-II les valeurs successives du facteur

$$R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$$

après chaque stade d'affinement. Le facteur R_1 ne peut pas être utilisé pour comparer la précision de deux structures, car il dépend à la fois de la forme de f_i et de la limite de $\bar{f}$. Cependant, dans une même structure, la diminution du facteur R_1 , à chaque stade du processus d'affinement, indique une amélioration des positions atomiques.

Dans le tableau I-III, nous présentons à titre d'exemple, les valeurs des facteurs de structure observés et calculés pour les strates hko et hki .

La liste complète des facteurs de structure peut être obtenue par simple demande adressée à l'auteur.

DISCUSSION DE LA STRUCTURE.

La structure est formée de feuillets illimités perpendiculaires à l'axe $\vec{b}$ (voir fig. I-5). La distance de séparation des feuillets est égale à 3,11 Å, ce qui pourrait correspondre à une très faible liaison-hydrogène entre deux atomes d'oxygène. Une telle structure explique bien le clivage parfait parallèle au plan (010).

Ces feuillets sont composés de tétraèdres déformés, dont le centre est occupé par l'atome de sodium. Les sommets de chaque tétraèdre

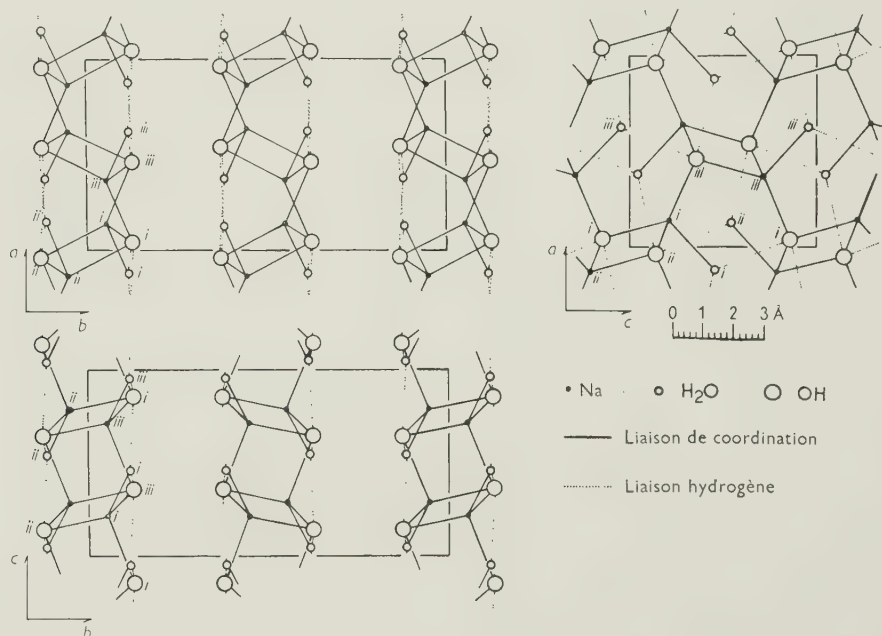


FIG. I-5. — $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Projections de la maille élémentaire avec l'emplacement des atomes. Dans la projection (x, z), seul le feuillet à $y = 0$ est représenté.

sont occupés par trois groupes OH et une molécule d'eau. (Nous verrons dans une communication ultérieure (Wunderlich, 1959) comment l'entourage de l'ion OH^- et H_2O nous a permis de distinguer entre ces groupes).

Chaque tétraèdre partage une arête joignant 2 groupes OH avec un autre tétraèdre formant ainsi l'ensemble centrosymétrique, représenté dans la figure I-6.

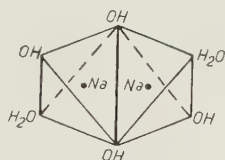


FIG. I-6. — $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ensemble centrosymétrique de deux tétraèdres $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_3$ partageant une arête.

Ces paires de tétraèdres sont à leur tour reliées entre elles en partageant les quatre sommets occupés par les groupes OH, c'est-à-dire, les deux sommets aux extrémités de l'arête commune et deux autres, symétriques par rapport au centre.

Enfin un réseau de liaisons-hydrogène liant chaque groupe OH à deux molécules d'eau,

et chaque molécule d'eau à deux groupes OH, assure la cohésion intérieure des feuillets.

Nous remarquons sur la figure I-5, que chaque feuillet est lui-même formé de couches d'atomes parallèles au plan (010).

Les atomes de sodium se trouvent à $y = \pm 0,053$ et les atomes d'oxygène forment un plan moyen situé à $y = \pm 0,122$ environ.

Les atomes d'hydrogène prenant part aux liaisons-hydrogène sont dans les plans moyens des atomes d'oxygène.

Les distances et les angles interatomiques sont portés sur les tableaux I-IV, et V respectivement. Nous avons également représenté sur la figure I-7, l'entourage immédiat des atomes de sodium et d'oxygène.

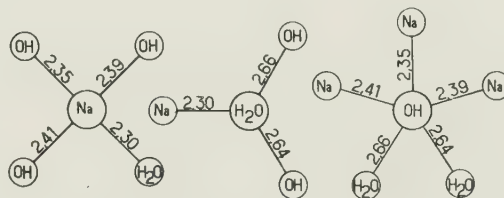


FIG. I-7. — $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.
Schéma de la disposition des atomes.

Distances interatomiques en Å.

TABLEAU I-IV (1). — $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Distances interatomiques en Å.

$\text{Na(i)} - \text{OH(i)} \dots\dots\dots$	2,39	$\text{OH(ii)} - \text{H}_2\text{O(i)} \dots\dots\dots$	3,46
$\text{Na(i)} - \text{OH(ii)} \dots\dots\dots$	2,41	$\text{OH(ii)} - \text{OH(iii)} \dots\dots\dots$	4,48
$\text{Na(i)} - \text{OH(iii)} \dots\dots\dots$	2,35	$\text{OH(iii)} - \text{H}_2\text{O(i)} \dots\dots\dots$	3,67
$\text{Na(i)} - \text{H}_2\text{O(i)} \dots\dots\dots$	2,30	$\text{Na(i)} - \text{Na(ii)} \dots\dots\dots$	3,33
$\text{OH(i)} - \text{H}_2\text{O(i)} \dots\dots\dots$	2,64	$\text{Na(i)} - \text{Na(iii)} \dots\dots\dots$	3,34
$\text{OH(i)} - \text{H}_2\text{O(iii)} \dots\dots\dots$	2,66	$\text{Na(ii)} - \text{Na(iii)} \dots\dots\dots$	3,37
$\text{OH(i)} - \text{H}_2\text{O(ii)} \dots\dots\dots$	3,76	$\text{Na(i)} - \text{H}_2\text{O(ii)} \dots\dots\dots$	2,82
$\text{OH(i)} - \text{OH(ii)} \dots\dots\dots$	3,45	$\text{Na(iii)} - \text{H}_2\text{O(ii)} \dots\dots\dots$	2,70
$\text{OH(i)} - \text{OH(iii)} \dots\dots\dots$	3,99	$\text{H}_2\text{O(i)} - \text{H}_2\text{O(iii)} \dots\dots\dots$	3,41
		$\text{OH} - \text{H}_2\text{O (entre feuillets)} \dots\dots\dots$	3,11

TABLEAU I-V (1). $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Angles de liaison.

$\text{OH(i)} - \text{Na(i)} - \text{H}_2\text{O (i)} \dots\dots\dots$	106°	$\text{Na(i)} - \text{OH(i)} - \text{H}_2\text{O (i)} \dots\dots\dots$	156°
$\text{OH(i)} - \text{Na(i)} - \text{OH(ii)} \dots\dots\dots$	92°	$\text{Na(i)} - \text{OH(i)} - \text{H}_2\text{O(iii)} \dots\dots\dots$	87°
$\text{OH(i)} - \text{Na(i)} - \text{OH(iii)} \dots\dots\dots$	115°	$\text{Na(i)} - \text{OH(i)} - \text{Na(ii)} \dots\dots\dots$	88°
$\text{OH(ii)} - \text{Na(i)} - \text{H}_2\text{O(i)} \dots\dots\dots$	95°	$\text{Na(i)} - \text{OH(i)} - \text{Na(iii)} \dots\dots\dots$	89°
$\text{OH(ii)} - \text{Na(i)} - \text{OH(iii)} \dots\dots\dots$	141°	$\text{Na(ii)} - \text{OH(i)} - \text{Na(iii)} \dots\dots\dots$	90°
$\text{OH(iii)} - \text{Na(i)} - \text{H}_2\text{O(i)} \dots\dots\dots$	104°	$\text{Na(ii)} - \text{OH(i)} - \text{H}_2\text{O(i)} \dots\dots\dots$	68°
$\text{Na(i)} - \text{H}_2\text{O(i)} - \text{OH(ii)} \dots\dots\dots$	109°	$\text{Na(ii)} - \text{OH(i)} - \text{H}_2\text{O(iii)} \dots\dots\dots$	64°
$\text{Na(i)} - \text{H}_2\text{O(i)} - \text{OH(iii)} \dots\dots\dots$	124°	$\text{Na(iii)} - \text{OH(i)} - \text{H}_2\text{O(i)} \dots\dots\dots$	88°
$\text{OH(i)} - \text{H}_2\text{O(i)} - \text{OH(iii)} \dots\dots\dots$	125°	$\text{Na(iii)} - \text{OH(i)} - \text{H}_2\text{O(iii)} \dots\dots\dots$	154°
		$\text{H}_2\text{O(i)} - \text{OH(i)} - \text{H}_2\text{O(iii)} \dots\dots\dots$	80°

(1) Les indicateurs (i) (ii) et (iii) sont les mêmes que ceux utilisés dans la fig. I-5.

L'atome de sodium.

Comme nous l'avons déjà dit, l'atome de sodium est au centre d'un tétraèdre déformé, composé de trois groupes OH et d'une molécule d'eau. Cette déformation se manifeste surtout pour les angles de liaisons. (L'angle tétraédrique pour un polyèdre régulier est égal à $109^{\circ}28'$). Les distances Na — O, elles aussi, présentent une variation ($2,36 \pm 0,06$ Å), mais comme nous l'avons indiqué dans la partie concernant la précision des positions atomiques, des écarts inférieurs à 0,05 Å environ ne sont pas significatifs. Cette distance moyenne (2,36 Å) est en bon accord avec la somme des rayons ioniques de Na^+ et O^{2-} (2,35 Å) (Pauling, 1940).

De plus deux autres molécules d'eau sont distantes de 2,70 et 2,82 Å de chaque ion Na^+ , ce qui correspond à des attractions électrostatiques faibles.

Nous n'avons pas jusqu'ici considéré ces molécules d'eau dans la sphère de coordination de Na^+ . Du tétraèdre original, en ne tenant compte que des quatre voisins les plus proches de Na^+ , nous passons à une bipyramide trigonale, en prenant la molécule d'eau à 2,70 Å, et finalement à un octaèdre si l'on fait intervenir l'autre molécule d'eau.

Ces trois polyèdres sont tous déformés par rapport aux polyèdres réguliers et pour simplifier la discussion, nous ne tenons compte que du tétraèdre en tant que polyèdre de coordination.

Il faudrait mentionner ici que les règles de Pauling (1940) ne s'appliquent guère à cette structure. En premier lieu, le rapport des rayons ioniques des ions Na^+ et O^{2-} est égal à 0,68, ce qui exigerait, d'après la première règle de Pauling, que la coordination de l'atome de sodium soit octaédrique. Mais nous venons de voir que l'on ne peut admettre une coordination octaédrique, qu'en tenant compte des deux liaisons Na — O faibles (2,70 et 2,82 Å).

Ensuite la deuxième règle concernant l'équivalence de la charge sur l'anion et la somme des forces de liaisons électrostatiques provenant des cations qui l'entourent, n'est satisfaite que si l'indice de coordination du sodium est égal à 4.

Finalement, Pauling montre que le partage d'une arête par deux tétraèdres réguliers amène les cations à des distances mutuelles, qui sont 0,58 fois celles que l'on trouve dans le cas de deux tétraèdres partageant un sommet. Mais

dans le cas de $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, nous constatons que les distances (Na — Na) des centres de deux tétraèdres partageant un sommet ou une arête, sont à peu près les mêmes (3,34, 3,37 et 3,33 Å). Ceci semblerait impliquer la nécessité d'une grande déformation des angles $\widehat{\text{NaONa}}$, ce qui n'est pas le cas. Il faut donc conclure que les règles de Pauling ne sont pas respectées dans ce composé où la stéréochimie de l'ion Na^+ est mal définie.

L'ion hydroxyle.

L'ion OH^- est entouré par trois atomes de sodium et deux molécules d'eau, qui forment une pyramide à base carrée. Le groupe OH est situé au centre de la base, formée de deux atomes de sodium et de deux molécules d'eau, l'autre atome de sodium se trouvant au sommet de la pyramide (fig. I-8).

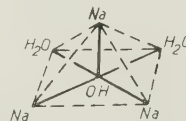


FIG. I-8. — $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Entourage de l'ion OH^- .

Traits pleins : liaisons chimiques.
Tirets : arêtes de la pyramide.

Nous suggérons provisoirement que l'atome d'hydrogène du groupe OH est situé à l'extérieur de la pyramide, formant ainsi le sixième sommet d'un octaèdre aplati. Chaque atome d'oxygène de l'ion hydroxyle formerait ainsi une liaison-hydrogène faible (3,11 Å), avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau situé dans le feuillet voisin. Les atomes d'hydrogène du groupe OH seraient donc situés dans l'espace entre les feuillets de polyèdres, ce qui constituerait une structure très semblable à celle de la soude anhydre (Ernst, 1946). La projection généralisée $\rho_1(x, y)$ (fig. I-3), ainsi que le dernier calcul de « densité-différence » à deux dimensions semblent indiquer la position de l'atome d'hydrogène de l'ion OH^- mais la série $(\rho_o - \rho_e)$ à trois dimensions n'apporte aucune précision. Notons enfin que dans tous les hydrates de la soude étudiés jusqu'ici, seuls les atomes d'hydrogène des molécules d'eau prennent part aux liaisons-hydrogène fortes (O — H... O inférieure à 2,9 Å environ).

La molécule d'eau.

Chaque molécule d'eau est située au centre d'un triangle dont les sommets sont occupés par deux groupes OH et un atome de sodium. La distance de ce dernier au centre est de 2,30 Å, et la molécule d'eau partage ses deux atomes d'hydrogène avec les deux ions OH⁻, formant ainsi deux liaisons-hydrogène fortes de 2,64 et 2,66 Å.

L'ion OH⁻ du feuillet voisin qui forme avec la molécule d'eau une liaison-hydrogène faible de 3,11 Å complète une pyramide trigonale déformée.

Si en plus, nous tenons compte de l'atome de sodium distant de 2,70 Å, ainsi que du groupe OH du feuillet voisin, ces deux groupes étant situés de part et d'autre du triangle, forment avec celui-ci une bipyramide trigonale déformée (fig. I-9).

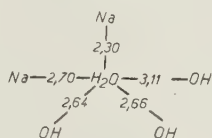


FIG. I-9. — NaOH.H₂O. Entourage de H₂O.

Distances interatomiques en Å.

Le polyèdre entourant la molécule d'eau devient géométriquement quelconque, si l'on incorpore l'atome de sodium distant de 2,82 Å.

LA STRUCTURE CRISTALLINE DE 2 NaOH.7H₂O

REMARQUES PRÉLIMINAIRES.

Ce composé est stable dans de grandes limites de concentration, variant de 32 à 46 % de soude (voir fig. I-1). D'après Pickering (1893) le point de congélation d'une solution à 39 % de soude, correspondant à NaOH 3,5 H₂O est égal à + 15,5° C. Nous avons trouvé que les cristaux fondent à + 17,5° C mais cette valeur n'est qu'approximative par suite de la présence de la liqueur mère restant sur la surface des cristaux.

Les cristaux se présentent sous forme de gros prismes (granulaires) sans direction privilégiée de croissance et atteignent parfois une

taille de 1 cm. Les faces sont bien développées mais aucun plan de clivage n'est apparent et la cassure est irrégulière.

Toutes ces caractéristiques tendent à indiquer qu'il existe dans ce cristal un système de liaisons de coordination et de liaisons-hydrogène formant un réseau à trois dimensions.

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES.

Les cristaux de 2NaOH.7H₂O appartiennent au système monoclinique.

Les paramètres de la maille élémentaire sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 11,64 \pm 0,02 \text{ Å} \\ b &= 12,38 \pm 0,02 \text{ Å} \\ c &= 6,49 \pm 0,01 \text{ Å} \\ \beta &= 104^{\circ}7' \pm 7' \\ V &= 907 \pm 5 \text{ Å}^3 \end{aligned}$$

Les extinctions systématiques d'intensité des réflexions ($h = 2n + 1$ pour les nœuds *hol* et $k = 2n + 1$ pour les nœuds *o/0*) conduisent sans équivoque au groupe spatial $P2_1/a - (C_{2h}^5)$.

Nous avons mesuré la densité des cristaux par une méthode de flottaison que nous avons exposée en détail dans une note antérieure (Wunderlich, 1958).

Nous indiquons les résultats sur le tableau I-VI.

TABLEAU I-VI. 2 NaOH.7 H₂O.
Résultats des mesures de densité.

LIQUIDE	TEMPÉRATURE DE FLOTTAISON ° C	DENSITÉ g.cm ⁻³
Bromure de propyle normal .	— 70 ± 0,5	1,501 ± 0,001
Bromure d'isopropyle. . .	— 93	1,495
o-bromotoluène. . .	— 28	# 1,49

Pour quatre unités asymétriques de 2 NaOH.7 H₂O dans la maille cristalline, la densité, calculée d'après les paramètres, est égale à 1,51 ± 0,01 g cm⁻³, c'est-à-dire pratiquement identique aux valeurs mesurées.

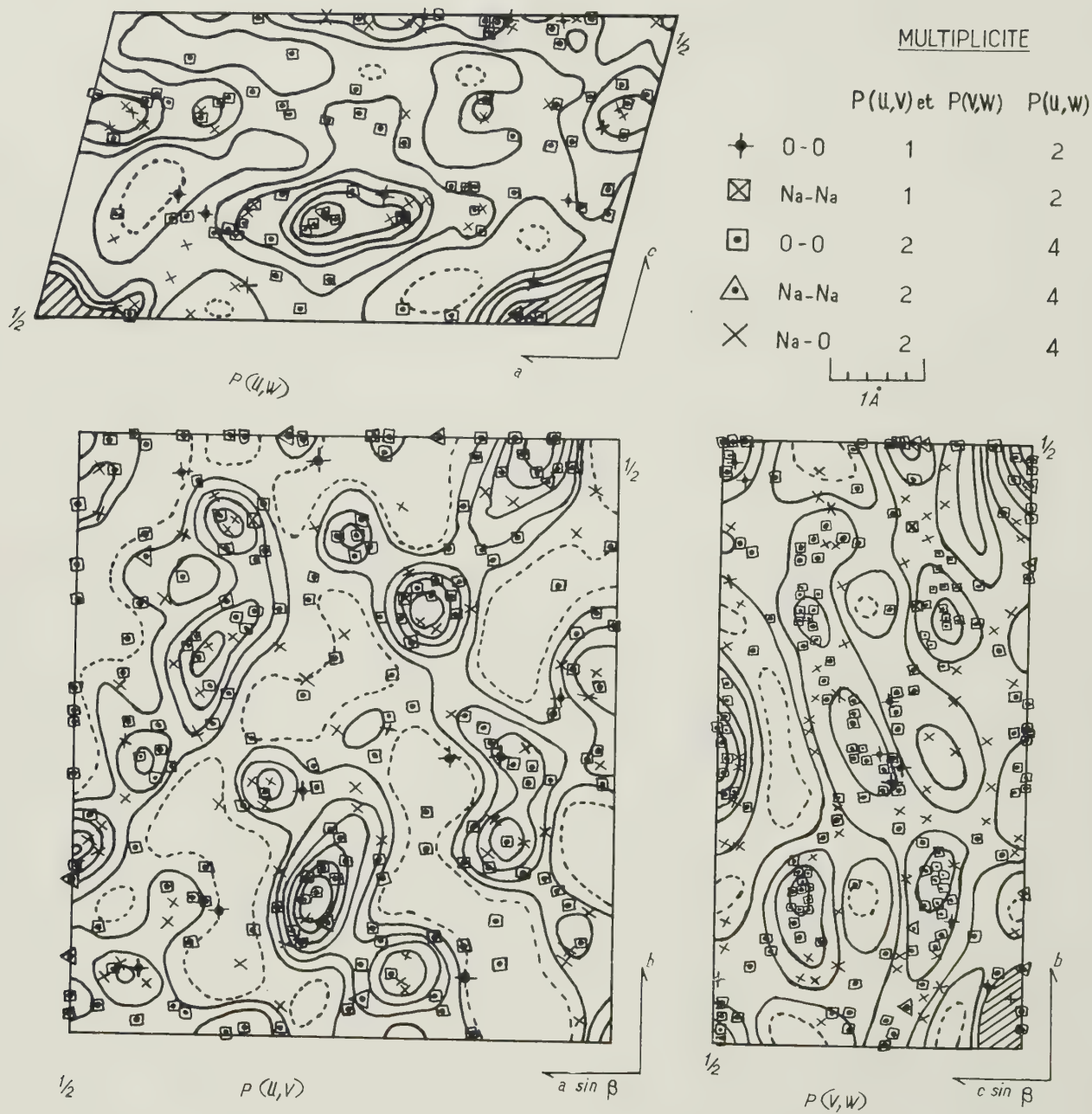


FIG. I-10. — $2 \text{ NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$. Projections de Patterson sur les plans (001), (010) et (100) avec l'emplacement des vecteurs interatomiques calculés.

Comme le groupe spatial $P2_1/a$ comporte quatre positions générales :

$$\pm (x, y, z) ; \pm (1/2 + x, 1/2 - y, z),$$

tous les atomes se trouvent dans ces positions ; nous avons donc au total 33 paramètres à déterminer, sans tenir compte des atomes d'hydrogène.

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE.

Remarques générales.

Les études antérieures sur les structures des hydrates de la soude (avec 1, 4 et 7 H_2O) ainsi que sur la soude anhydre nous ont permis de constater certaines analogies d'ordre chimique, susceptibles de nous aider dans la détermination de la structure de $2 NaOH \cdot 7 H_2O$. Nous avons remarqué d'abord que partout où les polyèdres (NaO_x) partageaient des arêtes, les distances $Na - Na$ étaient comprises entre 3,2 et 3,6 Å environ.

D'autre part, les distances $Na-O$ appartenant aux polyèdres de coordination variaient de 2,3 à 2,5 Å environ. On savait également que les distances de van der Waals entre deux atomes d'oxygène étaient de l'ordre de 3,1 Å au moins et que la distance d'une liaison hydrogène $O-H \dots O$ était de l'ordre de 2,8 Å. Par contre nous n'avons pu faire aucune hypothèse concernant la coordination des atomes de sodium — celle-ci étant variable.

Les méthodes utilisées dans la détermination de cette structure peuvent être divisées en deux catégories :

méthodes vectorielles (géométriques),
et méthodes analytiques (« directes »).

Nous avons appliqué ces méthodes d'abord aux données à deux dimensions et ensuite à trois dimensions lorsqu'il était évident que celles à deux dimensions étaient insuffisantes pour résoudre la structure.

Nous les examinerons séparément ci-dessous.

A. Méthodes à deux dimensions.

(i) Méthodes vectorielles.

Nous avons tout d'abord calculé les trois projections de Patterson, $P(U, V)$, $P(V, W)$, et $P(U, W)$. Ces trois fonctions sont représentées sur la figure I-10. Les vecteurs, cal-

culés d'après les coordonnées définitives, y sont indiqués.

Les projections montrent clairement la présence des pics à 3,4, 2,4 et 2,8 Å environ de l'origine. Cependant il était évident, à cause du petit nombre de ces pics, que les vecteurs $Na-Na$ se confondaient avec les vecteurs $O-O$ (van der Waals) et que les vecteurs $Na-O$ et $O-H \dots O$ étaient également superposés.

Nous avons quand même pu reconnaître autour de l'origine de $P(U, V)$ le groupement caractéristique, représenté sur la figure I-11.

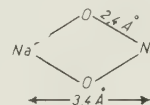


FIG. I-11. — Figure caractéristique de deux atomes de sodium, liés par un « pont » d'atomes d'oxygène.

Nous avons recherché cette figure (« image — seeking function ») de Buerger (1950, 1951) dans $P(U, V)$ afin de trouver quatre fonctions identiques liées par les éléments de symétrie. Parallèlement, nous avons utilisé la « méthode de superposition » due à Clastre et Gay (1950) en plaçant l'origine de $P(U, V)$ au point $2r_i$ d'une fonction identique et en repérant les superpositions de pics. Cette méthode est susceptible, en principe, de fournir les positions de tous les atomes.

Ces méthodes géométriques nous ont permis d'envisager plusieurs hypothèses de structures. Les distributions des vecteurs calculées pour ces modèles étaient en assez bon accord avec la fonction $P(U, V)$ expérimentale. Par ailleurs on pouvait donner à ces modèles une interprétation chimique vraisemblable.

Pour lever toute ambiguïté nous nous sommes tournés vers les méthodes directes.

(ii) Méthodes analytiques.

A la suite d'études théoriques sur les inégalités de Harker et Kasper (1948) il est apparu (Zachariasen 1952) que la relation

$$S_{H'} = S (S_H'' \cdot S_{H' + H''}) \quad \text{où } S = \text{le signe de} \dots$$

avait une grande probabilité d'être valable si les modules des facteurs de structures unitaires $|U|$ étaient élevés.

Cette relation est toujours valable si, dans la terminologie de von Eller (1955, b)

$$\sum \arccos |U| \ll 180^\circ.$$

Pour obtenir les valeurs de U nous avons utilisé les deux équations :

$$\frac{U^2}{\langle U^2 \rangle} = \frac{F_0^2}{\langle F_0^2 \rangle} \text{ et } \langle U^2 \rangle = \sum_i^N n_i^2,$$

cette dernière étant analogue à la relation de Wilson (1942).

Nous pouvons donc écrire :

$$U^2 = \frac{F_0^2}{\langle F_0^2 \rangle} \cdot \sum_i^N n_i^2.$$

Nous avons donc choisi 50 réflexions hko dont les valeurs de $|U|$ étaient les plus élevées.

L'équation de Zachariasen, appliquée à ces 50 termes, nous a permis de déterminer avec une bonne probabilité les signes de 34 d'entre eux, les 16 autres étant moins sûrs.

Une projection de densité électronique sur le plan (001) a été calculée avec ces 50 termes. Cette projection était très semblable à l'une des solutions obtenues par la méthode de superposition. L'unité asymétrique devant contenir 11 atomes, la projection contenait seulement 10 pics bien résolus dont deux plus élevés que les autres ainsi que plusieurs maxima d'importance secondaire.

Un premier calcul de facteurs de structure nous a donné $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o| = 0,55$ pour les 214 réflexions hko . L'accord entre F_o et F_c était bon pour les 50 termes utilisés dans $\rho_o(x, y)$ mais moins convaincant pour les autres réflexions.

Nous avons effectué 4 cycles d'affinement (calculs alternatifs de F_c et de ρ_o) à l'aide du photosommateur harmonique de von Eller (1955, a).

Nous avons alors interrompu l'itération, car il était évident qu'on ne convergerait pas vers la solution exacte. En effet les hauteurs des pics variaient beaucoup de calcul en calcul sans que les positions atomiques changent notablement. De plus, on relevait encore des pics parasites importants sur toutes les projections et les calculs optiques de F_o indiquaient que l'accord entre F_o et F_c ne s'améliorait guère. Cette structure fausse, dite « quasi homométrique » est analogue à celles rencontrées par Luzzati (1953, a) dans $\text{HNO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ et par Hemily (1957, b) dans $\text{NaOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Les inégalités de Karle et Hauptman (1950), rendues d'application simple et rapide par von Eller (1955, b) ne nous ont pas indiqué de changements de signe.

Nous avons également appliqué la relation

de Zachariasen aux réflexions hol et okl . Les résultats n'étaient pas concluants, car il n'y avait pas assez de termes et les valeurs $|U|$ n'étaient pas assez élevées.

En conclusion nous pouvons affirmer que les données à deux dimensions (430 en tout) ne suffisaient pas pour résoudre ce problème et qu'il fallait, par conséquent, utiliser le maximum d'information à notre portée.

B. Méthodes à trois dimensions.

Nous reprendrons ici l'examen des différentes méthodes (fonction de Patterson, inégalités de Harker et Kasper et égalités de Zachariasen) décrites dans la partie précédente pour les données à deux dimensions.

(i) Méthodes vectorielles.

Nous avons pu mesurer l'intensité de plus de 1900 réflexions hkl en se servant du rayonnement $K\alpha$ et $K\beta$ du cuivre et nous avons utilisé toutes ces amplitudes dans le calcul de la fonction de Patterson.

Pour que la fonction $P(U, V, W)$ apporte le maximum d'informations il était essentiel de travailler à l'échelle absolue et de façon quantitative :

1. — Nous avons d'abord déterminé l'échelle absolue des intensités par la méthode Wilson (1942). Les valeurs de K et B obtenues par le graphique de $\ln \sum_i^N f_i^2 / \langle F_0^2 \rangle$ en fonction de $\sin^2 \theta$ sont de 1,33 et 0,56 respectivement.

2. — Nous avons ensuite modifié chaque valeur de F^2 par une fonction (Lipson et Cochran, 1953).

$$\exp (-\pi^2 s^2 / p) / \hat{f}^2 \quad \text{avec } p = 7,25$$

afin que les pics de Patterson soient plus aigus mais sans erreur de diffraction appréciables.

3. — Enfin nous avons soustrait de chaque F^2 modifié la valeur de $\sum_i^N f_i^2 \exp (-\pi^2 s^2 / p) / \hat{f}^2$ en vue d'éliminer le pic à l'origine.

Cette valeur représente la contribution à F^2 de l'interaction de chaque atome avec lui-même et qui, par conséquent, n'est pas utile.

Finalement, on peut montrer que les valeurs de F_{PATT}^2 utilisées dans le calcul de $P(U, V, W)$ sont données par la relation :

$$F_{\text{PATT}}^2 = \exp (-\pi^2 s^2 / p) \sum_i^N Z_i^2 [F_0^2 / \langle F_0^2 \rangle - 1]$$

Par la même occasion nous avons calculé les valeurs de U^2 qui sont données par la relation

$$U^2 = \frac{F_0^2}{\langle F_0^2 \rangle} \cdot \frac{\sum_i n_i^2}{N}$$

On peut montrer (Lipson et Cochran, 1953), que si nous écrivons

$$f_i f_j = Z_i Z_j \exp(-\pi^2 s^2 / \rho),$$

la forme d'un pic de Patterson simple peut être représentée par l'expression :

$$P_{ij}(x, 0, 0) \# \frac{p}{\pi a} \sum_{-H}^H [f_i f_j(h00) - f_i f_j(H00)] \cos 2\pi hx.$$

H représente la valeur maximum de h se trouvant à l'intérieur de la sphère de réflexion.

Nous avons calculé la forme de $P_{ij}(x, 0, 0)$ pour les pics correspondant à (Na—Na), (O—O) et (Na—O) en utilisant les valeurs de f_i modifiées par la fonction :

$$\exp(-\pi^2 s^2 / \rho) \text{ où } \rho = 7,25$$

ainsi que pour les valeurs non modifiées, et nous donnons sur le tableau I-VII les valeurs de densité maximum théorique des pics de Patterson.

TABLEAU I-VII. 2 NaOH.7 H₂O.
Valeurs maxima de $P_{ij}(x, 0, 0)$.

i	j	$P_{ij}(x, 0, 0)$ forme modifiée	$P_{ij}(x, 0, 0)$, forme non modifiée
sodium-sodium..		360 e ² /Å ³	270 e ² /Å ³
oxygène-oxygène.		190 —	130 —
sodium-oxygène.		260 —	190 —

Les maxima de la fonction $P(U, V, W)$ sont bien résolus, tombant à zéro à des distances d'environ 0,8-1 Å du centre des pics. Il était tout de suite évident que la plupart des pics distincts étaient formés de la superposition de plusieurs vecteurs et qu'il serait difficile de localiser des vecteurs isolés.

Pour vérifier l'exactitude du facteur d'échelle absolue, déterminé par la méthode statistique

de Wilson (1942), nous avons effectué la comparaison suivante. La hauteur du pic à l'origine est égale à la somme des valeurs de $P_{ij}(x, 0, 0)$, où $i = j$ et $x = 0$, pour tous les atomes de la maille ; à savoir, 9500 e²/Å³ environ. Maintenant, après l'élimination du pic à l'origine par la méthode décrite précédemment, il est resté un pic résiduel dont la hauteur est égale à 500 e²/Å³. Par conséquent nous avons pu diminuer ce pic central de 95 % indiquant que le facteur d'échelle avait été choisi avec une bonne précision.

Nous nous sommes rendu compte que la section $P(U, 0, W)$ contenait des maxima élevés. Ces maxima correspondaient aux vecteurs entre deux atomes ayant la même coordonnée y (ou presque) et par conséquent étaient du type $\pm (x_2 - x_1, 0, z_2 - z_1)$ de multiplicité 4 que nous appelons ici le type A. Maintenant la symétrie du cristal exige la présence sur la section de Harker $P(U, 1/2, W)$ de trois pics pour chaque paire d'atomes ayant la même coordonnée y , qui sont arrangés de la manière suivante :

Un pic du type $\pm (1/2 + x_2 + x_1, 1/2, z_2 + z_1)$ de multiplicité 4 (B), situé à mi-chemin entre les deux pics de Harker $\pm (1/2 + 2x_1, 1/2, 2z_1)$ (C) et $\pm (1/2 + 2x_2, 1/2, 2z_2)$ (D) tous deux de multiplicité 2.

De plus nous voyons que les distances de C à B et de B à D sont égales à celles de l'origine au pic A. Donc si l'on place l'origine de $P(U, 0, W)$ au centre d'un pic du type B sur $P(U, 1/2, W)$, les deux pics $+A$ et $-A$ se trouveront superposés aux pics C et D. Par conséquent, chaque coïncidence enregistrée correspond, en principe, à deux atomes ayant la même coordonnée y , les coordonnées x et z étant données par les pics C et D. Nous avons trouvé trois paires de sites atomiques respectant ces conditions. Sur ces trois paires, une s'est montrée fautive par la suite ; elle était due à des superpositions fortuites sur la section de Harker.

Un calcul de densité électronique projeté sur le plan (010) nous a permis de localiser quatre autres atomes. Nous avons effectué plusieurs cycles d'affinement mais nous avons dû conclure que la solution n'était correcte qu'en partie.

Nous verrons par la suite que 7 des 11 atomes étaient bien localisés mais que cela n'était pas suffisant pour que les calculs convergent.

Nous nous sommes rendu compte à ce point que l'interprétation complète et quantitative

de la fonction $P(U, V, W)$ serait une tâche longue et laborieuse, car il était évident que le faible nombre de pics distincts, ainsi que leur hauteur même dans l'espace à trois dimensions impliquait une superposition considérable de vecteurs interatomiques.

C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers les méthodes directes, susceptibles de nous fournir la solution plus rapidement. Comme cette manière d'attaquer le problème nous a permis de résoudre la structure nous n'avons plus eu besoin de la fonction $P(U, V, W)$ sauf pour la confronter avec les hypothèses proposées.

(ii) Méthodes analytiques.

Les valeurs de $|U|$ n'étaient pas assez élevées pour que les inégalités de Harker et Kasper (1948) donnent des résultats consistants. Nous nous sommes donc servis de la relation de Zachariasen (1952) évidemment moins puissante que les inégalités de Harker et Kasper mais bien plus souple.

Nous avons choisi les 75 réflexions hkl dont les $|U|$ étaient supérieurs à 0,300. Nous avons pu établir 163 relations faisant intervenir tous les 75 termes. En donnant le signe positif à trois réflexions choisies d'après les règles stipulées par Lonsdale (1954) nous avons pu déterminer les signes de chaque réflexion. Tous les 163 produits de signes $S_{H'} \cdot S_{H''} \cdot S_{H'+H''}$ étaient positifs.

Il est apparu de cette analyse que le signe de la réflexion 630 avait changé par rapport au signe déterminé en travaillant à deux dimensions.

Nous avons ensuite établi 164 équations de signes, chacune faisant intervenir une réflexion hko et deux des 75 réflexions hkl . Sur un total de 50 réflexions hko examinées les signes de 18 d'entre elles avaient changé par rapport aux premiers résultats.

Une projection $\rho(x, y)$ calculée avec ces 50 termes à l'aide du photosommateur de von Eller indiquait clairement onze maxima dont deux plus intenses que les autres ainsi que beaucoup de pics parasites.

L'étude des projections (x, z) et (y, z) a été effectuée de la même manière que pour la projection (x, y) .

Nous avons écrit 116 et 126 relations de signes respectivement dans lesquelles une réflexion hol ou okl était respectivement associée à deux des 75 réflexions hkl .

L'examen de 34 réflexions dans chacune des

deux zones $[010]$ et $[100]$ nous a amenés à changer respectivement les signes de 11 et 12 facteurs de structure par rapport à ceux que nous avions déterminés en n'utilisant que les données à deux dimensions.

Les fonctions $\rho(x, y)$ et $\rho(y, z)$, calculées à l'aide du photosommateur harmonique, nous ont donné les valeurs des coordonnées z , et servi de vérification de la solution sur la projection (x, z) .

Nous nous sommes servi de la fonction de Patterson à trois dimensions pour vérifier que la solution trouvée était effectivement la bonne.

AMÉLIORATION DES POSITIONS ATOMIQUES.

L'affinement des paramètres a été effectué à l'aide du photosommateur harmonique. Cet appareil est particulièrement avantageux dans cette phase du travail, car il permet de trouver les changements d'angles de phase dus aux déplacements des atomes sans avoir recours au calcul numérique des facteurs de structure. Un cycle complet du processus d'itération (calcul de densité électronique et calcul de phases d'après les nouvelles coordonnées) prenait deux jours au plus.

Sur les trois projections (x, y) , (x, z) et (y, z) , la convergence sur les positions définitives a été rapide. Nous avons dû effectuer respectivement 4,3 et 4 cycles d'itération avant que les déplacements des atomes ne donnent plus de changements de signe des facteurs de structure.

Nous présentons sur les figures (I-12, (a), (b) et (c)) les derniers calculs de $\rho(x, y)$, $\rho(x, z)$, et $\rho(y, z)$ respectivement.

Nous avons ensuite calculé certaines projections généralisées afin d'augmenter davantage la précision des paramètres. Il est ainsi possible d'utiliser les données à trois dimensions sans avoir à calculer la fonction $\rho(x, y, z)$, ce qui serait un très long travail. Comme nous l'avons démontré dans la partie II (1959), les projections généralisées peuvent souvent servir à augmenter la résolution de deux pics qui sont superposés sur la projection normale. Notons que les atomes Na_2 et O_6 sont légèrement superposés sur la fonction $\rho(x, y)$ et qu'il est donc impossible de localiser la position de ces atomes avec précision.

En examinant le tableau I-VIII, il est évident que dans la fonction $S_1(x, y)$ les deux pics seront élevés mais de signe opposé et par conséquent les atomes seront bien résolus.

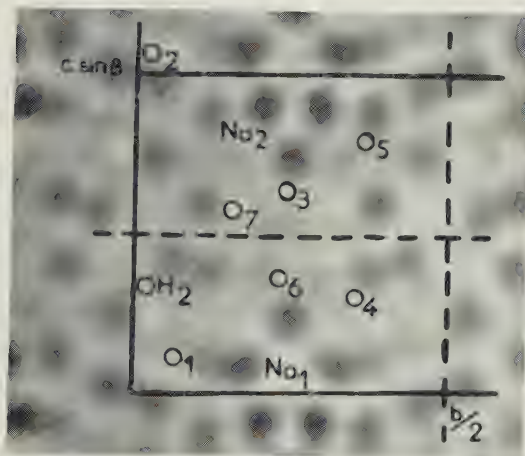
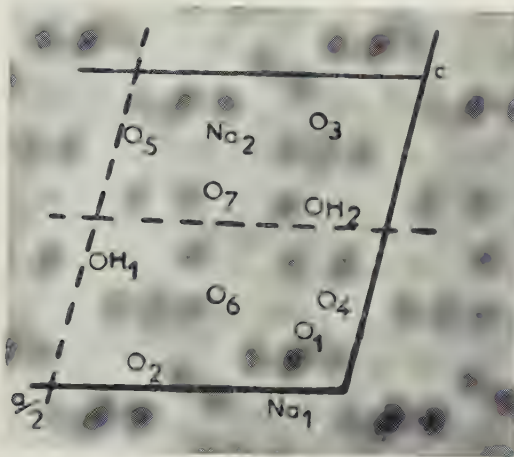
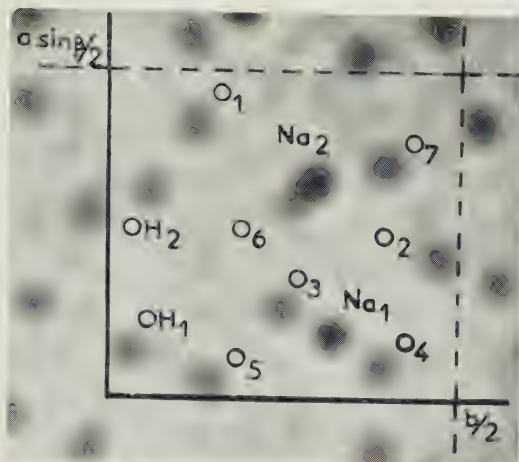


FIG. I-12, a, b et c. — $2 \text{ NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$. Projections de densité électronique sur les plans (001), (010) et (100) respectivement.

Bulletin de Minéralogie, 1958.

TABLEAU I-VIII. — $2 \text{ NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$.
Valeurs de $\frac{\cos}{\sin} \{ 2 \pi I z_i \}$ pour Na_2 et O_6 .

	$\sin 2 \pi I z_i$	$\cos 2 \pi I z_i$
$\text{Na}_2 \dots\dots$	$- 0,546$	$+ 0,838$
$\text{O}_6 \dots\dots$	$+ 0,998$	$+ 0,038$

De même la fonction $C_1(x, y)$ montrera un pic élevé et positif (Na_2) ; celui correspondant à O_6 sera très faible ou confondu dans le fond continu de pics parasites.

Ces deux fonctions sont représentées sur les figures I-13 (a) et (b). Non seulement nous

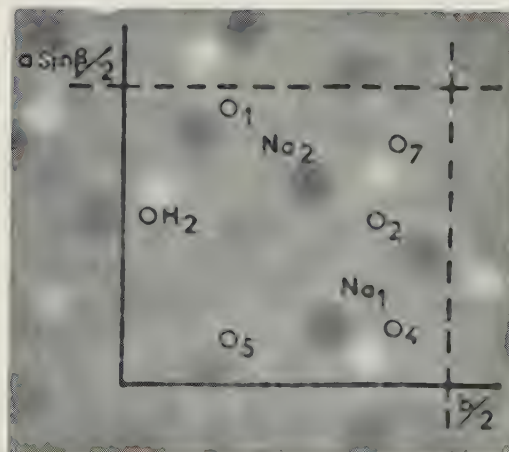
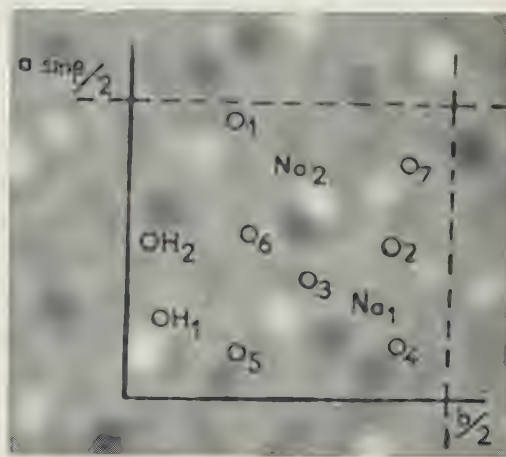


FIG. I-13, a et b. — $2 \text{ NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$. Projections généralisées partielles $S_1(x, y)$ et $C_1(x, y)$ respectivement. Les pics positifs apparaissent en noir et les pics négatifs en blanc.

avons pu préciser les positions des atomes Na_2 et O_8 mais avons, pour les autres atomes, une ou deux valeurs des coordonnées x et y indépendantes de celles déterminées sur $\rho(x, y)$. La concordance entre les coordonnées trouvées sur les projections généralisées et sur $\rho(x, y)$ est très bonne, l'écart étant généralement de quelques millièmes de maille.

Afin d'affiner les coordonnées z nous avons calculé deux projections généralisées, $C_4(x, z)$ et $C_2(x, z)$. Pour certains atomes l'écart entre les valeurs de z_i trouvées sur les deux projections généralisées et sur $\rho(x, z)$ atteignait parfois un centième de maille. Nous présentons les fonctions $C_2(x, z)$ et $C_4(x, z)$ sur les figures I-14 (a) et (b) et il est évident que le fond con-

tinu est bien plus uniforme que sur $\rho(x, z)$. Nous attribuons cette amélioration au fait que le calcul de $C_2(x, z)$ par exemple, fait intervenir environ deux fois plus de facteurs de structure que dans le cas de $\rho(x, z)$.

Les coordonnées définitives que nous présentons dans le tableau I-IX, ont été calculées en prenant la moyenne pondérée des valeurs trouvées sur les différentes projections, le poids affecté à chaque valeur dépendant de la résolution de la projection en général et du pic en particulier.

TABLEAU I-IX. — $2 \text{ NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$.
Coordonnées définitives des Atomes.

ATOME	x	y	z
Na_1	0,100	0,316	0,090
Na_2	0,168	0,791	0,092
O_1	0,080	0,619	0,117
O_2	0,284	0,968	0,030
O_3	0,360	0,740	0,251
O_4	0,051	0,383	0,397
O_5	0,027	0,141	0,098
O_6	0,296	0,263	0,244
O_7	0,144	0,892	0,392
OH_1	0,425	0,529	0,253
OH_2	0,317	0,055	0,428

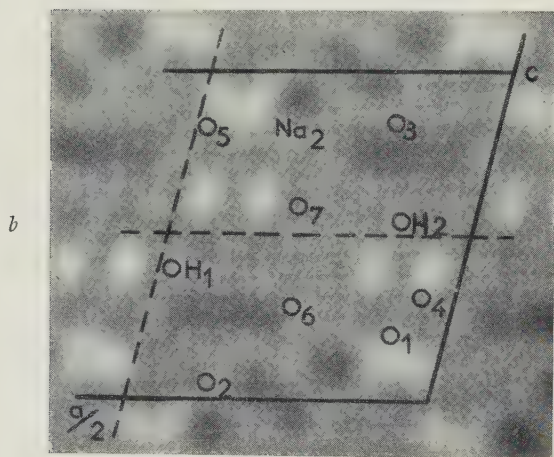
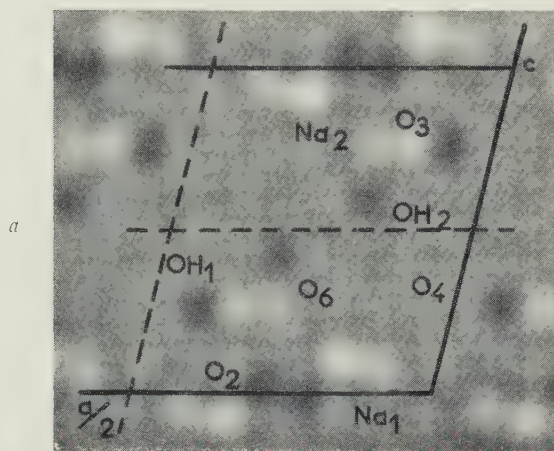


FIG. I-14, a et b. — $2 \text{ NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$. Projections généralisées partielles $C_2(x, z)$ et $C_4(x, z)$ respectivement. Les pics positifs apparaissent en noir et les pics négatifs en blanc.

DISCUSSION DE L'ERREUR.

Pour déterminer l'erreur moyenne $\overline{\Delta r_i}$ sur les positions atomiques nous avons utilisé la relation de Luzzati (1952) à savoir

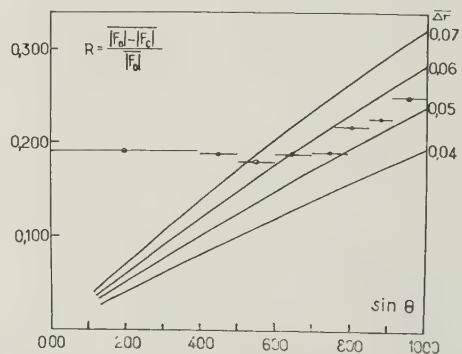


FIG. I-15. — $2 \text{ NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Fonction $R = (|F_o| - |F_c|) / |F_o|$ pour les données à trois dimensions.

Les traits horizontaux couvrent les régions de $\sin \theta$ dans lesquelles on calcule les moyennes. Les courbes représentent les fonctions R théoriques.

TABLEAU I-X. — 2 NaOH.7 H₂O.

Tableau de facteurs de structure observés et calculés.

<i>h k</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	<i>h k</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	<i>h k</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>
<i>h k o</i>								
0 0	—	44,0	5 3	95,2	— 95,8	1 6	29,6	— 29,2
2 0	8,5	— 6,4	6 3	79,4	+ 68,8	2 6	29,9	+ 35,2
4 0	55,5	— 57,2	7 3	51,5	— 40,0	3 6	12,7	+ 12,3
6 0	5,5	+ 6,7	8 3	< 2,9	— 0,8	4 6	9,3	+ 9,4
8 0	34,9	— 40,9	9 3	18,9	— 12,2	5 6	4,8	— 4,3
10 0	11,0	+ 3,7	10 3	5,5	+ 0,7	6 6	39,1	— 33,6
12 0	12,5	+ 8,1	11 3	22,8	+ 18,2	7 6	6,3	+ 4,4
14 0	6,5	+ 8,3	12 3	4,1	+ 2,1	8 6	9,8	+ 5,9
1 1	3,2	— 5,1	13 3	< 2,2	+ 3,8	9 6	12,0	+ 15,4
2 1	7,1	— 1,7	14 3	< 5,5	— 2,3	10 6	22,8	+ 18,6
3 1	27,6	+ 18,6	15 3	< 4,3	+ 4,4	11 6	17,4	— 16,2
4 1	87,8	+ 88,7	0 4	6,0	+ 8,2	12 6	11,5	+ 11,8
5 1	11,8	— 12,4	1 4	50,0	+ 53,0	13 6	22,7	— 27,1
6 1	23,2	— 18,1	2 4	79,4	— 80,7	14 6	17,6	— 16,9
7 1	54,0	+ 42,9	3 4	38,6	+ 35,9	1 7	4,2	— 2,9
8 1	19,0	— 11,4	4 4	6,1	— 6,7	2 7	40,3	+ 42,3
9 1	19,2	— 13,6	5 4	31,1	— 23,2	3 7	38,1	+ 36,0
10 1	38,4	+ 35,0	6 4	23,9	— 17,6	4 7	20,7	+ 17,8
11 1	9,1	— 8,7	7 4	4,8	+ 8,9	5 7	4,3	— 5,2
12 1	8,0	+ 6,9	8 4	11,6	— 7,0	6 7	8,7	— 1,4
13 1	10,4	+ 11,5	9 4	42,7	— 42,4	7 7	3,8	+ 0,0
14,1	2,7	— 2,5	10 4	14,6	+ 16,5	8 7	63,8	— 56,9
15 1	5,7	+ 5,2	11 4	10,3	— 10,6	9 7	21,3	+ 15,2
0 2	20,5	— 37,0	12 4	3,2	— 0,2	10 7	8,2	+ 0,3
1 2	31,0	— 38,3	13 4	35,2	+ 34,6	11 7	< 2,6	+ 3,8
2 2	13,0	+ 11,5	14 4	9,2	+ 12,3	12 7	3,8	+ 1,0
3 2	5,3	— 1,8	15 4	10,8	— 10,4	13 7	14,2	— 13,6
4 2	52,9	+ 41,8	1 5	23,7	+ 24,9	14 7	14,3	+ 17,3
5 2	35,5	+ 30,9	2 5	3,2	— 5,3	0 8	23,7	+ 22,7
6 2	46,1	— 31,4	3 5	9,9	— 4,3	1 8	23,9	+ 28,0
7 2	15,9	+ 10,9	4 5	19,0	+ 14,6	2 8	23,5	+ 22,5
8 2	19,7	— 17,0	5 5	17,8	+ 19,5	3 8	25,2	+ 20,0
9 2	10,8	— 9,0	6 5	36,8	— 31,8	4 8	20,2	+ 15,8
10 2	< 3,2	— 1,3	7 5	18,3	— 16,2	5 8	14,8	— 9,1
11 2	5,3	+ 3,1	8 5	16,0	— 14,2	6 8	5,7	— 1,9
12 2	< 2,8	— 2,3	9 5	57,5	— 47,5	7 8	36,4	+ 36,9
13 2	12,1	+ 10,5	10 5	< 3,1	+ 2,4	8 8	< 3,1	+ 0,7
14 2	10,5	+ 12,1	11 5	11,6	+ 7,8	9 8	3,0	+ 0,9
15 2	8,3	+ 6,3	12 5	40,3	— 39,0	10 8	24,5	— 26,5
1 3	22,4	+ 19,5	13 5	12,2	+ 9,1	11 8	16,7	— 15,1
2 3	28,0	— 23,3	14 5	7,1	+ 3,9	12 8	19,0	— 22,8
3 3	50,4	+ 50,0	15 5	< 3,7	+ 6,7	13 8	9,8	+ 11,3
4 3	< 2,0	— 1,4	0 6	19,2	— 15,8	1 9	17,6	+ 15,2

$h k$	F_o	F_c	$h k$	F_o	F_c	$h k$	F_o	F_c
$h k o$								
2 9	21,3	+ 20,7	5 11	12,3	+ 13,9	10 13	17,0	— 25,5
3 9	63,0	— 66,1	6 11	36,9	+ 33,0	0 14	24,6	— 32,1
4 9	15,3	— 11,1	7 11	< 2,8	— 2,6	1 14	< 3,7	— 1,2
5 9	19,7	+ 19,9	8 11	32,1	— 29,9	2 14	< 3,7	— 1,7
6 9	22,7	+ 17,5	9 11	12,4	— 11,1	3 14	17,9	+ 20,4
7 9	26,4	+ 21,8	10 11	< 1,5	+ 4,2	4 14	19,2	+ 17,8
8 9	36,0	+ 34,0	11 11	< 4,8	— 5,9	5 14	10,8	— 6,2
9 9	6,0	+ 2,8	12 11	< 5,4	+ 5,8	6 14	28,6	+ 31,1
10 9	< 2,5	+ 2,5	0 12	36,1	— 41,8	7 14	< 5,4	— 6,0
11 9	7,7	+ 9,1	1 12	26,3	— 25,6	8 14	< 4,6	— 1,9
12 9	17,2	— 20,4	2 12	6,3	— 1,9	9 14	9,6	+ 16,9
13 9	< 4,1	— 1,6	3 12	16,9	— 17,4	1 15	6,3	— 7,5
0 10	1,7	— 3,7	4 12	< 3,0	— 0,8	2 15	7,9	— 7,2
1 10	13,0	— 12,3	5 12	13,3	+ 11,4	3 15	7,7	+ 9,4
2 10	7,3	+ 8,0	6 12	6,3	— 5,1	4 15	6,9	— 4,4
3 10	51,1	+ 48,4	7 12	< 2,8	— 2,6	5 15	15,9	+ 14,5
4 10	27,5	— 27,7	8 12	26,0	+ 26,3	6 15	12,2	+ 12,3
5 10	14,6	+ 11,9	9 12	13,1	— 20,1	7 15	< 6,5	+ 2,9
6 10	3,8	— 5,7	10 12	12,5	+ 10,1	0 16	13,5	+ 11,9
7 10	33,9	— 32,7	11 12	9,0	— 11,6	1 16	< 7,5	— 1,3
8 10	3,4	+ 1,2	1 13	19,4	+ 26,7	2 16	7,2	+ 10,7
9 10	10,9	— 8,7	2 13	35,6	+ 33,9	3 16	6,9	+ 6,1
10 10	13,3	— 11,4	3 13	4,0	— 2,4	4 16	9,3	— 13,0
11 10	< 1,5	— 3,3	4 13	14,2	— 12,7	5 16	13,8	+ 20,1
12 10	12,6	+ 20,6	5 13	< 2,5	+ 1,3	6 16	< 5,1	— 7,3
1 11	24,7	— 26,3	6 13	12,5	— 6,0	1 17	17,9	— 29,2
2 11	16,3	— 14,6	7 13	21,9	— 23,8	2 17	10,1	+ 20,6
3 11	< 3,2	+ 0,1	8 13	< 1,6	— 7,9	3 17	< 5,1	— 9,3
4 11	14,2	+ 13,9	9 13	8,5	+ 14,4	4 17	< 4,4	— 0,8
$h l$	F_o	F_c	$h l$	F_o	F_c	$h l$	F_o	F_c
$h o l$								
0 1	36,6	+ 70,3	4 2	17,1	+ 7,8	8 3	< 4,2	— 4,3
2 1	< 2,1	— 5,0	6 2	16,1	+ 11,1	10 3	6,1	+ 0,6
4 1	42,0	— 42,7	8 2	8,9	+ 5,3	12 3	< 8,7	— 5,9
6 1	4,0	— 10,7	10 2	30,0	+ 32,5	2 3	77,4	+ 116,9
8 1	9,2	— 16,3	12 2	34,9	— 30,7	4 3	45,1	+ 55,5
10 1	28,6	+ 30,6	14 2	36,3	— 51,4	6 3	16,6	— 5,7
12 1	9,1	+ 6,0	2 2	36,2	+ 50,3	8 3	21,5	+ 20,1
14 1	12,4	— 23,9	4 2	15,8	+ 19,8	10 3	13,9	— 18,1
2 1	8,4	+ 13,5	6 2	6,5	+ 12,7	12 3	18,4	— 23,5
4 1	52,5	+ 47,6	8 2	4,5	— 13,2	14 3	20,5	+ 29,1
6 1	37,8	— 37,2	10 2	23,5	— 26,2	16 3	< 5,9	+ 12,3
8 1	30,2	+ 25,7	12 2	44,7	+ 49,2	0 4	31,6	— 35,4
10 1	23,2	+ 23,7	14 2	9,0	+ 7,3	2 4	55,7	— 69,0
12 1	23,2	+ 28,3	16 2	18,5	— 22,1	4 4	27,4	+ 27,8
14 1	7,4	+ 13,5	0 3	19,0	+ 1,9	6 4	10,2	— 4,0
16 1	27,2	— 52,3	2 3	83,6	— 134,4	8 4	< 4,7	— 0,4
0 2	15,8	+ 16,1	4 3	24,5	— 27,6	10 4	23,3	+ 27,9
2 2	52,9	— 65,3	6 3	7,8	+ 5,7	12 4	36,1	— 45,5

<i>hl</i>	F_o	F_c	<i>hl</i>	F_o	F_c	<i>hl</i>	F_o	F_c
<i>h o l</i>								
2 $\bar{4}$	< 4,1	+ 0,3	10 $\bar{5}$	5,9	— 17,4	4 7	6,7	+ 14,7
4 $\bar{4}$	10,3	+ 12,3	12 $\bar{5}$	< 3,9	— 16,3	2 $\bar{7}$	20,4	— 31,1
6 $\bar{4}$	19,2	— 13,2	14 $\bar{5}$	26,0	+ 31,6	4 $\bar{7}$	9,9	— 0,4
8 $\bar{4}$	12,1	+ 10,0				6 $\bar{7}$	8,9	— 8,7
10 $\bar{4}$	< 5,1	— 9,6	0 6	63,8	— 93,3	8 $\bar{7}$	23,5	— 18,6
12 $\bar{4}$	19,5	+ 11,6	2 6	4,7	2,9	10 $\bar{7}$	11,4	— 3,5
14 $\bar{4}$	27,8	+ 48,6	4 6	25,0	+ 28,1	12 $\bar{7}$	< 7,4	— 8,7
			6 6	6,3	+ 0,3			
0 5	17,4	— 25,1	8 6	6,3	— 0,9	0 8	17,2	+ 29,1
2 5	14,6	+ 15,1				2 8	14,8	+ 29,7
4 5	5,1	+ 5,2	2 $\bar{6}$	5,0	— 13,0			
6 5	20,5	+ 23,4	4 $\bar{6}$	28,3	+ 32,1	2 $\bar{8}$	13,0	— 16,9
8 5	13,6	— 12,1	6 $\bar{6}$	27,4	— 22,5	4 $\bar{8}$	12,4	— 1,7
10 5	16,8	— 16,1	8 $\bar{6}$	24,9	+ 41,1	6 $\bar{8}$	16,3	— 15,6
			10 $\bar{6}$	< 4,1	— 0,2	8 $\bar{8}$	11,5	+ 6,3
2 $\bar{5}$	44,8	— 58,7	12 $\bar{6}$	12,0	— 19,9	10 $\bar{8}$	11,3	— 3,4
4 $\bar{5}$	27,4	+ 35,8						
6 $\bar{5}$	28,30	— 12,9	0 7	6,6	— 8,7	0 9	7,2	+ 11,8
8 $\bar{5}$	< 5,1	+ 10,9	2 7	6,3	+ 21,3			

$R = \frac{|F_o| - |F_c|}{|F_o|}$. Rappelons que cette méthode statistique suppose que l'écart entre $|F_o|$ et $|F_c|$ ne provienne que de l'erreur sur les positions atomiques. Celui-ci représente, par conséquent, une valeur supérieure de l'erreur.

Dans le cas de 2 NaOH. 7 H₂O, cette fonction R, calculée en tenant compte de toutes les réflexions *hkl*, donne une valeur de Δr_i égale à 0,055 Å environ (Voir fig. I-15).

D'autre part, les différentes projections équatoriales et généralisées permettent également une estimation de l'erreur sur les coordonnées atomiques. Par exemple, l'écart sur les coordonnées *x* et *y* déterminé sur les projections $\rho(x, y)$, $C_1(x, y)$ et $S_1(x, y)$ est de l'ordre de deux millièmes de maille, ce qui correspond à une erreur d'environ 0,02 Å. L'erreur est légèrement supérieure pour les cotes *z* : 0,05 Å environ. Ces valeurs sont donc du même ordre de grandeur que celle déterminée par la méthode de Luzzati.

L'erreur sur une distance interatomique est égale à $\sqrt{2} \Delta r_i$ et nous pouvons admettre que cette erreur ne dépasse pas 0,07 Å.

Enfin, notons que le facteur

$$R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

est égal à 0,210 pour toutes les réflexions *hkl* et à 0,163 pour les réflexions *hko* seulement. Les valeurs des facteurs de structure obser-

vés et calculés pour les équateurs *hko* et *hol* sont portées sur le tableau I-X. La liste complète des facteurs de structure peut être obtenue par simple demande adressée à l'auteur.

DISCUSSION DE LA STRUCTURE.

Les trois projections de la maille élémentaire de 2 NaOH. 7 H₂O, montrant l'emplacement des atomes et l'indication des liaisons de coordination et des liaisons-hydrogène sont représentées dans les figures I-16 (a), (b) et (c).

Les atomes situés dans le quart de maille ($\vec{a}$ de 0 à 1/2, $\vec{b}$ de 0 à 1, $\vec{c}$ de 0 à 1/2) sont spécifiés par le numéro i et ceux du quart ($\vec{a}$ de 1/2 à 1, $\vec{b}$ de 0 à 1, $\vec{c}$ de 0 à 1/2) par le numéro iii.

Les atomes se déduisant de i et iii par un centre de symétrie sont respectivement indiqués par les symboles ii et iv.

L'entourage immédiat de chaque atome est représenté schématiquement sur la figure I-17.

Nous présentons dans le tableau I-XI

les 12 distances des liaisons de coordination,

— 12	—	liaisons-hydrogène,
— 13	—	Na-OH inférieures à 5 Å,
— 2	—	Na ₁ — Na ₂ ,
— 20	—	arêtes des octaèdres,
— 6	—	diagonales
6	—	OH—OH inférieures à 5 Å.

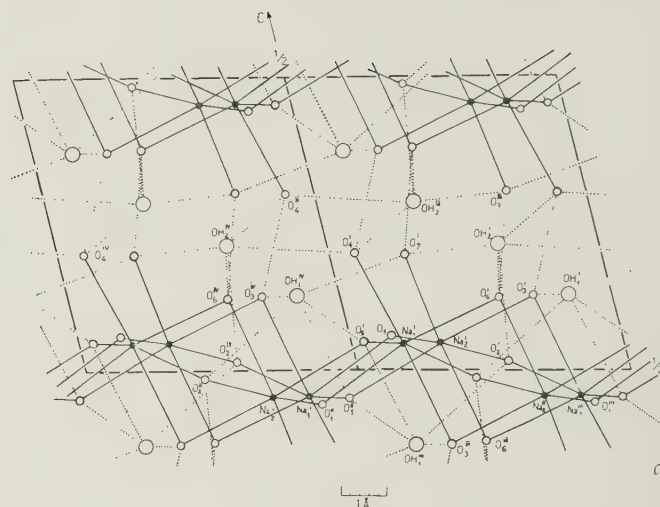
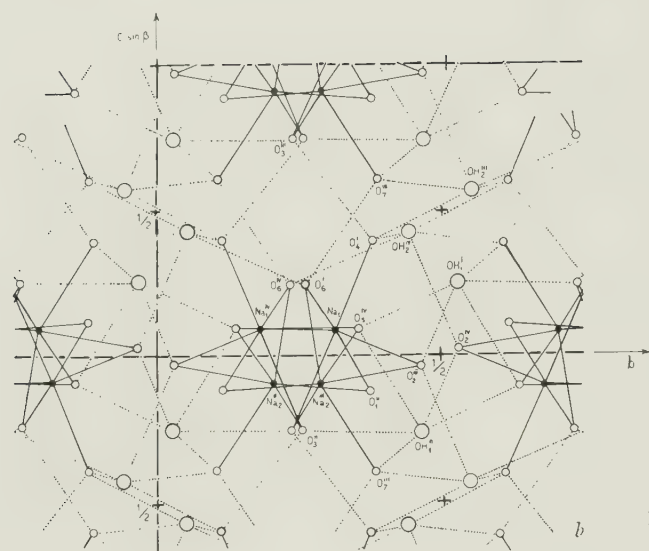
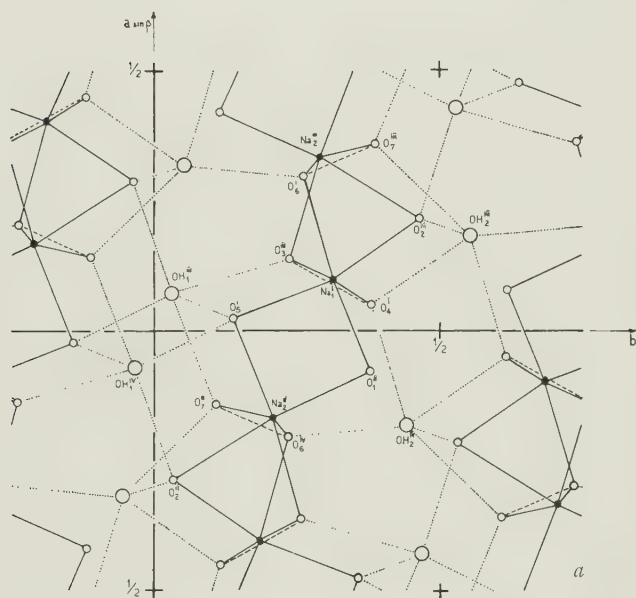


FIG. I-16. — $2 \text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Projections de la maille élémentaire avec l'emplacement des atomes. Les liaisons de coordination ($\text{Na} - \text{H}_2\text{O}$) sont indiquées par des traits pleins et les liaisons hydrogène par des traits pointillés ou par des tirets pour celles où un des atomes se trouve dans la maille suivante.

Les symboles $i, 2$, etc., et i, ii , etc., correspondent à ceux utilisés dans les tableaux XI et XII. ● : Na, ○ : H_2O , ○ : OH.



$\text{OH}_1 - \text{O}_2 = 2,76$	$\text{OH}_2 - \text{O}_2 = 2,88$
$\text{OH}_1 - \text{O}_3 = 2,72$	$\text{OH}_2^{ii} - \text{O}_4^i = 2,70$
$\text{OH}_1^{iv} - \text{O}_2^i = 2,74$	$\text{OH}_2^{ii} - \text{O}_4^{ii} = 2,84$
$\text{OH}_1^{iv} - \text{O}_5^i = 2,84$	$\text{OH}_2 - \text{O}_6 = 2,82$
$\text{OH}_1 - \text{O}_7 = 2,66$	$\text{OH}_2 - \text{O}_7 = 2,84$

$\text{O}_3 - \text{O}_4 = 2,87$	$\text{O}_6 - \text{O}_7 = 2,78$
----------------------------------	----------------------------------

$\text{Na}_1^i - \text{OH}_1^i = 4,50$	$\text{Na}_2^{ii} - \text{OH}_1^i = 4,37$
$\text{Na}_1^{iii} - \text{OH}_1^i = 4,18$	$\text{Na}_2^{ii} - \text{OH}_1^i = 3,70$
$\text{Na}_1^i - \text{OH}_1^{iv} = 4,96$	$\text{Na}_2^i - \text{OH}_1^{iv} = 3,93$
$\text{Na}_1^i - \text{OH}_2^{iii}(+\vec{c}) = 4,25$	$\text{Na}_2^i - \text{OH}_2^i = 4,07$
$\text{Na}_1^i - \text{OH}_2^{iii}(-\vec{c}) = 4,76$	$\text{Na}_2^i - \text{OH}_2^{iii}(+\vec{c}) = 4,25$
$\text{Na}_1^i - \text{OH}_2^i = 4,35$	$\text{Na}_2^i - \text{OH}_2^{iii}(-\vec{c}) = 4,50$
$\text{Na}_1^i - \text{OH}_2^{iv} = 4,64$	

$\text{Na}_1^i - \text{Na}_2^{ii} = 3,31$	$\text{Na}_1^i - \text{Na}_2^{iii} = 3,24$
---	--

$\text{O}_1^i - \text{O}_2^{iv} = 3,51$	$\text{O}_5^{ii} - \text{O}_3^{iv} = 3,14$
$\text{O}_1^i - \text{O}_3^{iv} = 3,38$	$\text{O}_1^i - \text{O}_4^i = 3,56$
$\text{O}_1^{ii} - \text{O}_4^i = 3,33$	$\text{O}_5^i - \text{O}_6^i = 3,39$
$\text{O}_1^{ii} - \text{O}_5^i = 3,38$	$\text{O}_5^{ii} - \text{O}_2^i = 3,37$
$\text{O}_1^i - \text{O}_6^i = 3,50$	$\text{O}_5^i - \text{O}_6^{iv} = 3,28$
$\text{O}_1^{ii} - \text{O}_6^i = 3,54$	$\text{O}_5^{ii} - \text{O}_7^i = 3,34$
$\text{O}_1^i - \text{O}_7^i = 3,82$	$\text{O}_2^i - \text{O}_3^i = 3,20$
$\text{O}_6^{iv} - \text{O}_2^i = 3,11$	$\text{O}_2^{ii} - \text{O}_4^{iv} = 3,91$
$\text{O}_6^{iii} - \text{O}_3^i = 3,31$	$\text{O}_2^i - \text{O}_7^i = 3,33$
$\text{O}_6^i - \text{O}_4^i = 3,56$	$\text{O}_3^i - \text{O}_7^i = 3,44$

TABLEAU I-XI. — $2 \text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Distances interatomiques.

Toutes les distances sont en Å.

$\text{Na}_1 - \text{O}_1 = 2,32$	$\text{Na}_2 - \text{O}_1 = 2,42$
$\text{Na}_1 - \text{O}_2 = 2,55$	$\text{Na}_2 - \text{O}_2 = 2,66$
$\text{Na}_1 - \text{O}_3 = 2,58$	$\text{Na}_2 - \text{O}_3 = 2,32$
$\text{Na}_1 - \text{O}_4 = 2,37$	$\text{Na}_2 - \text{O}_5 = 2,33$
$\text{Na}_1 - \text{O}_5 = 2,33$	$\text{Na}_2 - \text{O}_6 = 2,37$
$\text{Na}_1 - \text{O}_6 = 2,35$	$\text{Na}_2 - \text{O}_7 = 2,40$

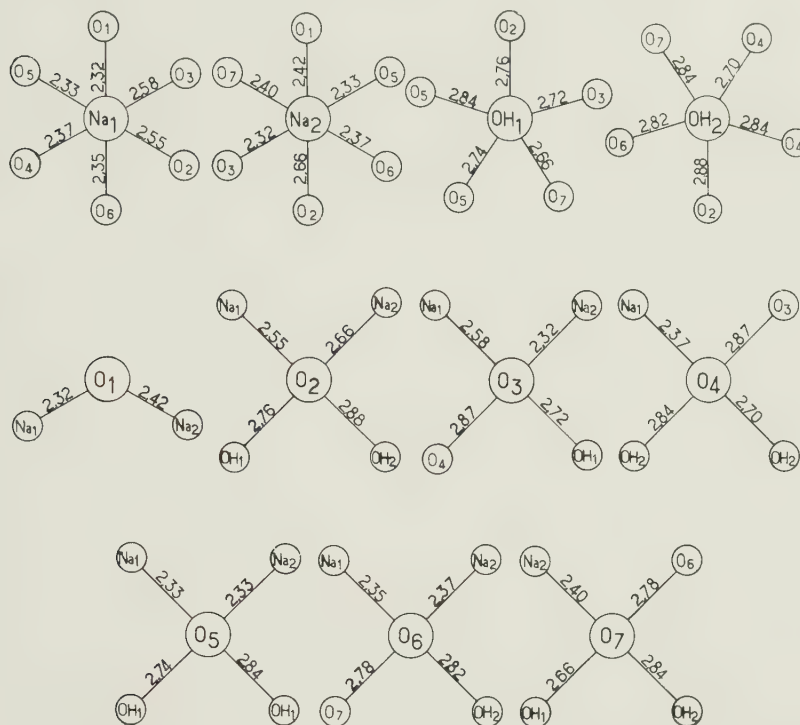


FIG. I-17.

2 NaOH · 7 H₂O.
Schéma de la
disposition des
atomes.

Distances inter-
atomiques en Å.

$O_1^{ii} - O_6^{ii} = 4,65$	$O_1^i - O_2' = 4,02$
$O_2^{iv} - O_5^{ii} = 4,85$	$O_3^i - O_6^{ii} = 4,73$
$O_3^{ii} - O_4^i = 4,94$	$O_6^i - O_7^i = 4,67$

$$OH_1^{iv} - OH_1^{iii}(-\vec{c}) = 4,15 \quad OH_2^{iv} - OH_2^{ii} = 4,33$$

$$OH_1^{iv} - OH_1^{iii}(+\vec{c}) = 3,32 \quad OH_2^{ii} - OH_1^i(+c) = 4,63$$

$$OH_1^{iv} - OH_2^i = 4,55 \quad OH_2^{ii} - OH_1^i(-\vec{c}) = 3,87$$

TABLEAU I-XII. — 2 NaOH · 7 H₂O.
Angles de liaison.

$O_1 = Na_1 - O_2 = 92^\circ$	$O_1 - Na_2 - O_2 = 107^\circ$
$O_1 - Na_1 - O_3 = 87^\circ$	$O_1 - Na_2 - O_3 = 95^\circ$
$O_1 - Na_1 - O_4 = 91^\circ$	$O_1 - Na_2 - O_5 = 91^\circ$
$O_1 - Na_1 - O_5 = 93^\circ$	$O_1 - Na_2 - O_6 = 95^\circ$
$O_1 - Na_1 - O_6 = 171^\circ$	$O_1 - Na_2 - O_7 = 105^\circ$
$O_2 - Na_1 - O_3 = 77^\circ$	$O_2 - Na_2 - O_3 = 80^\circ$
$O_2 - Na_1 - O_4 = 105^\circ$	$O_2 - Na_2 - O_5 = 97^\circ$
$O_2 - Na_1 - O_5 = 167^\circ$	$O_2 - Na_2 - O_6 = 76^\circ$
$O_2 - Na_1 - O_6 = 79^\circ$	$O_2 - Na_2 - O_7 = 82^\circ$
$O_3 - Na_1 - O_4 = 174^\circ$	$O_3 - Na_2 - O_5 = 180^\circ$
$O_3 - Na_1 - O_5 = 80^\circ$	$O_3 - Na_2 - O_6 = 90^\circ$
$O_3 - Na_1 - O_6 = 96^\circ$	$O_3 - Na_2 - O_7 = 94^\circ$
$O_4 - Na_1 - O_5 = 99^\circ$	$O_5 - Na_2 - O_6 = 89^\circ$
$O_4 - Na_1 - O_6 = 98^\circ$	$O_5 - Na_2 - O_7 = 90^\circ$
$O_5 - Na_1 - O_6 = 93^\circ$	$O_6 - Na_2 - O_7 = 156^\circ$
$Na_1 - O_1 - Na_2 = 88^\circ$	

$Na_1 - O_2 - Na_2 = 77^\circ$	$Na_1 - O_3 - Na_2 = 83^\circ$
$Na_1 - O_2 - OH_1 = 116^\circ$	$Na_1 - O_3 - OH_1 = 104^\circ$

$$Na_1 - O_2 - OH_2 = 103^\circ$$

$$Na_2 - O_2 - OH_1 = 86^\circ$$

$$Na_2 - O_2 - OH_2 = 94^\circ$$

$$OH_1 - O_2 - OH_2 = 111^\circ$$

$$Na_1 - O_3 - O_4 = 111^\circ$$

$$Na_2 - O_3 - OH_1 = 120^\circ$$

$$Na_2 - O_3 - O_4 = 108^\circ$$

$$OH_1 - O_3 - O_4 = 123^\circ$$

$$Na_1^i - O_4 - OH_2^{iv} = 126^\circ$$

$$Na_1^i - O_4^i - OH_2^{ii} = 114^\circ$$

$$Na_1^i - O_4 - O_3 = 109^\circ$$

$$O_2^{iv} - O_4^i - OH_2^{ii} = 102^\circ$$

$$OH_2^{iv} - O_4^i - O_3^{iv} = 97^\circ$$

$$OH_2^{ii} - O_4^i - O_3^{iv} = 107^\circ$$

$$Na_1^i - O_5 - Na_2 = 91^\circ$$

$$Na_1^i - O_5^i - OH_1^{iii} = 107^\circ$$

$$Na_1^i - O_5^i - OH_1^{iv} = 157^\circ$$

$$Na_2^{ii} - O_5^i - OH_1^{iii} = 98^\circ$$

$$Na_2^{ii} - O_5^i - OH_1^{iv} = 93^\circ$$

$$OH_1^{iii} - O_5^i - OH_1^{iv} = 97^\circ$$

$$Na_1 - O_6 - Na_2 = 87^\circ$$

$$Na_1 - O_6 - OH_2 = 104^\circ$$

$$Na_1 - O_6 - O_7 = 103^\circ$$

$$Na_2 - O_6 - OH_2 = 120^\circ$$

$$Na_2 - O_6 - O_7 = 129^\circ$$

$$OH_2 - O_6 - O_7 = 101^\circ$$

$$Na_2 - O_7 - OH_1 = 102^\circ$$

$$Na_2 - O_7 - OH_2 = 102^\circ$$

$$Na_2 - O_7 - O_6 = 109^\circ$$

$$OH_1 - O_7 - OH_2 = 112^\circ$$

$$OH_1 - O_7 - O_6 = 122^\circ$$

$$OH_2 - O_7 - O_6 = 108^\circ$$

$$O_2 - OH_1 - O_3 = 94^\circ$$

$$O_2^{ii} - OH_1^{iv} - O_5^i = 86^\circ$$

$$O_2^{ii} - OH_1^{iv} - O_5^{ii} = 85^\circ$$

$$O_2 - OH_1 - O_7 = 158^\circ$$

$$O_3^{iv} - OH_1^{iv} - O_5^i = 153^\circ$$

$$O_3^{iv} - OH_1^{iv} - O_i = 69^\circ$$

$$O_3 - OH_1 - O_7 = 84^\circ$$

$$O_3 - OH_1^{iv} - O_5^{ii} = 83^\circ$$

$$O_5^i - OH_1^{iv} - O_7^i = 87^\circ$$

$$O_5^{ii} - OH_1^{iv} - O_7^i = 74^\circ$$

$$O_2^{iv} - OH_2^{iv} - O_4^i = 85^\circ$$

$$O_2^{iv} - OH_2^{iv} - O_4^{ii} = 88^\circ$$

$$O_2^{iv} - OH_2^{iv} - O_6^{iv} = 86^\circ$$

$$O_2 - OH_2 - O_7 = 71^\circ$$

$$O_4^i - OH_2^{iv} - O_4^{iv} = 78^\circ$$

$$O_4^i - OH_2^{iv} - O_6^{iv} = 74^\circ$$

$$O_i - OH_2^{ii} - O_7^{ii} = 78^\circ$$

$$O_4^{ii} - OH_2^{iv} - O_6^{iv} = 152^\circ$$

$$O_4^{ii} - OH_2^{ii} - O_7^{ii} = 150^\circ$$

$$O_6 - OH_2 - O_7 = 129^\circ$$

Dans le tableau I-XII sont portés les angles de liaisons suivants :

- les 30 angles octaédriques (Na),
 — 37 — tétraédriques (H₂O),
 — 20 — des pyramides carrées (OH).

Dans le texte qui suit nous confondrons le symbole O_n avec la molécule d'eau H₂O_(n).

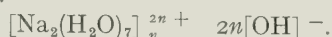
Description générale.

Nous pouvons considérer que cette structure est formée de chaînes illimitées [Na₂(H₂O)₇]_n²ⁿ⁺ séparées entre elles par les groupes OH⁻. Ces chaînes forment des spirales parallèles à l'axe *z*. Chaque unité de la chaîne consiste en deux octaèdres légèrement déformés ayant une arête commune. Pour former une chaîne, chacun des deux octaèdres de l'unité partage une face avec l'octaèdre de l'unité suivante. Si nous appelons A, l'octaèdre associé à l'atome Na₂ et si nous représentons par un tiret simple une arête commune et par un tiret double une face commune, nous aurions la séquence suivante :



Les groupes OH qui séparent les chaînes sont maintenus en place par un système tridimensionnel de liaisons-hydrogène qui les lie aux molécules d'eau se trouvant aux sommets des octaèdres. La distance moyenne entre un atome de sodium et un groupe OH est de 4,3 Å environ, la plus courte étant de 3,70 Å. Chaque groupe OH₁ est lié à 2 chaînes et chaque groupe OH₂ à 3 chaînes. En plus les liaisons hydrogène O₃—O₄ et O₆—O₇ relient directement les chaînes ayant la même coordonnée *y*, dans la direction de *z*. La forme massive des cristaux et l'absence apparente de clivage sont clairement expliquées par le réseau compact de liaisons qui relient les atomes dans ce composé.

Bien que pour simplifier, nous utilisions continuellement la formule 2 NaOH. 7 H₂O, nous tenons à insister sur le fait que la formule qui tient compte de la structure cristalline est :



Les atomes de sodium.

Chacun des deux atomes de sodium est situé au centre d'un octaèdre déformé, composé de

molécules d'eau. Les ions OH⁻ ne sont plus rattachés aux ions Na⁺, l'eau les ayant complètement remplacés dans l'entourage immédiat des cations.

Comme dans la structure du monohydrate de soude, nous trouvons deux espèces de liaisons de coordination Na—O : normales (2,36 Å en moyenne) et longues (2,59 Å en moyenne). Les distances des quatre liaisons normales Na₁—O_n sont comprises entre 2,32 et 2,37 Å tandis que les cinq liaisons normales Na₂—O_n varient entre 2,32 et 2,42 Å. Les liaisons longues sont toutes les trois associées à la face commune de deux octaèdres (fig. I-18), les distances de O₂ à Na₁ et Na₂ étant égales à 2,55 et 2,66 Å respectivement et la distance de Na₁—O₃ à 2,58 Å.

Les angles octaédriques sont en général respectés, la plupart étant voisins de 90° mais s'échelonnant de 77° à 105°. Les écarts sont les plus grands pour les angles faisant intervenir O₂.

Pour un rapport de rayons ioniques de 0,68, nous trouvons effectivement une coordinence octaédrique en accord avec la première règle de Pauling. La deuxième règle est également vérifiée, la somme des forces de liaisons électrostatiques entre les atomes de sodium (ou d'hydrogène) et les atomes d'oxygène étant presque égale à —2, charge de l'atome d'oxygène divalent.

Par contre la troisième règle concernant ici la différence dans les distances entre les cations des octaèdres partageant une face et une arête ainsi que la distorsion des angles octaédriques et tétraédriques n'est guère respectée. Nous observons sur la figure I-18 que la distance Na₁'—Na₂, associée à l'arête commune, n'est que très légèrement supérieure à la distance

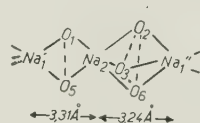


FIG. I-18.

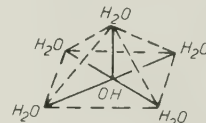


FIG. I-19.

FIG. I-18. — 2 NaOH. 7 H₂O. Diagramme montrant les éléments de la chaîne.

Traits pleins : liaisons de coordination (Na—H₂O).

Tirets : arêtes communes aux deux octaèdres de molécules d'eau qui entourent Na₁ et Na₂.

FIG. I-19. — 2 NaOH. 7 H₂O. Entourage de l'ion OH⁻.

Traits pleins : liaisons hydrogène (OH—H₂O).

Tirets : arêtes de la pyramide.

$\text{Na}_2 - \text{Na}_1''$, où Na_2 et Na_1'' sont de part et d'autre de la face commune.

Ceci impliquerait donc une grande instabilité de la phase, accompagnée par des déformations considérables des octaèdres. Nous savons tout d'abord que ce composé représente la phase stable entre 35 et 46 % NaOH. La valeur des angles ONaO et Na_1ONa_2 est normale sauf pour ceux faisant intervenir O_2 . La répulsion électrostatique mutuelle des cations des deux côtés de la face commune, jointe à des considérations d'ordre stérique, agit principalement sur les trois liaisons $\text{Na}_1 - \text{O}_2$, $\text{Na}_1 - \text{O}_3$ et $\text{Na}_2 - \text{O}_2$.

Chaque atome Na_1 est entouré de sept groupes OH situés à des distances inférieures à 5 Å. La distance $\text{Na}_2 - \text{OH}$ la plus faible est égale à 3,70 Å. Il existe également cinq autres groupes OH autour de chaque atome Na_2 , distants de moins 5 Å.

Les ions hydroxyles.

Chacun des deux groupes OH est entouré par cinq molécules d'eau qui forment une pyramide à base carrée (fig. I-19), chaque groupe OH se trouvant situé au centre de la base.

Ces molécules d'eau donnent leurs atomes d'hydrogène pour former ainsi des liaisons dont les longueurs sont comprises entre 2,66 et 2,88 Å.

L'atome d'hydrogène du groupe OH ne participe pas au réseau de liaisons-hydrogène mais il est probablement situé à l'extérieur de la pyramide, formant avec les cinq molécules d'eau le sixième sommet d'un octaèdre aplati.

Contrairement à ce que nous avons suggéré dans le cas de $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, il nous semble improbable ici que cet atome d'hydrogène fasse partie d'une liaison même faible, car la distribution tétraédrique de toutes les molécules d'eau est respectée sans avoir à faire intervenir l'atome d'hydrogène de l'ion hydroxyle.

La structure contient six distances OH — OH inférieures à 5 Å, la plus faible étant égale à 3,32 Å.

Les molécules d'eau.

Comme nous l'avons déjà dit, toutes les molécules d'eau sont coordonnées aux atomes de

sodium, cinq l'étant deux fois et les deux autres (O_4 et O_7) une fois seulement. Dans tous les cas l'atome d'oxygène présente une distribution tétraédrique de charges, la majorité des angles étant voisine de l'angle d'un tétraèdre régulier.

Les atomes O_1 et O_5 forment un « pont » entre Na_1 et Na_2 constituant ainsi l'arête commune des deux octaèdres (NaO_6).

Tandis que l'atome O_5 partage ses deux atomes d'hydrogène avec deux groupes OH, ceux appartenant à O_1 ne sont associés à aucune liaison-hydrogène. D'ailleurs on observe dans le modèle à trois dimensions un espace vide où on peut loger les atomes d'hydrogène de O_1 en supposant une distribution tétraédrique d'atomes.

Les atomes O_2 , O_3 et O_6 sont situés aux sommets de la face commune aux deux octaèdres et par conséquent sont liés à la fois à Na_1 et à Na_2 . Les molécules d'eau correspondantes échangent deux liaisons-hydrogène chacune avec les groupes OH ou d'autres molécules d'eau, jouant chaque fois le rôle de « donneur » d'hydrogène.

L'atome O_4 est situé au centre d'un tétraèdre défini par un atome de sodium (Na_1) situé à une distance de 2,37 Å, par O_3 (où $\text{O}_3 - \text{H} \dots \text{O}_4 = 2,87$ Å) et par deux groupes OH_2 distants de 2,84 et 2,70 Å (fig. I-20). Il échange des liaisons-hydrogène avec ces trois derniers, agissant comme « donneur » pour les groupes hydroxyle et accepteur pour O_3 .

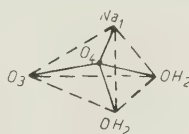


FIG. I-20. — $2 \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.
Entourage tétraédrique de O_4 .

Traits pleins : liaisons chimiques.
Tirets : arêtes du tétraèdre.

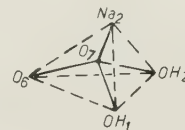


FIG. I-21. — $2 \text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.
Entourage tétraédrique de O_7 .

Traits pleins : liaisons chimiques.
Tirets : arêtes du tétraèdre.

De même O_7 n'est coordonné qu'à un atome de sodium (Na_2) qui est situé à un sommet du tétraèdre construit autour de O_7 (fig. I-21). Les trois autres sommets sont occupés par OH_1 , OH_2 et O_6 qui échangent avec O_7 des liaisons-hydrogène de longueur 2,66, 2,84 et 2,78 Å respectivement.

I. BIBLIOGRAPHIE

- BUEGER, M. J. (1942). — *X-ray Crystallography*, John Wiley, New York, 377.
 BUEGER, M. J. (1950). — *Acta Cryst.*, 3, 87.
 BUEGER, M. J. (1951). — *Acta Cryst.*, 4, 531.
 CHEDIN, J. et MARSAUDON, A. (1956). — *Makromol. Chem.*, Dtsch., 20, 57.
 CLASTRE, J. et GAY, R. (1950). — *J. Phys. radium*, Fr., 11, 75.
 COCHRAN, W. et DYER, H. B. (1952). — *Acta Cryst.*, 5, 634.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). — *Acta Cryst.*, 2, 154.
 ELLER, G. VON (1955 a). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 78, 157.
 ELLER, G. VON (1955 b). — *Acta Cryst.*, 8, 641.
 ERNST, T. (1946). — *Nachr. Akad. Wiss.*, Göttingen, Math.-physik. Kl., 76.
 EVANS, H. I. et EKSTEIN, M. G. (1952). — *Acta Cryst.*, 5, 540.
 HARKER, D. et KASPER, J. (1948). — *Acta Cryst.*, 1, 70.
 HEMILY, P. W. (1953). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 236, 1579.
 HEMILY, P. W. (1957 a). — *Acta Cryst.*, 10, 37.
 HEMILY, P. W. (1957 b). — *Acta Cryst.*, 10, 45.
 HEMILY, P. W. et WUNDERLICH, J. A. (1957). — *Acta Cryst.*, 10, 454.
 HOERNI, J. A. et IBERS, J. A. (1954). — *Acta Cryst.*, 7, 744.
 KARLE, J. et HAUPTMANN, H. (1950). — *Acta Cryst.*, 3, 181.
 LIPSON, H. et COCHRAN, W. (1953). — *The Determination of Crystal Structures*, G. Bell, London.
 LONSDALE, K. et GRENVILLE-WELLS, H. J. (1954). — *Acta Cryst.*, 7, 490.
 LU, C (1943). — *Rev. sci. Instrum.*, U. S. A., 14, 331.
 LUZZATI, V. (1951 a). — *Acta Cryst.*, 4, 120.
 LUZZATI, V. (1951 b). — *Acta Cryst.*, 4, 239.
 LUZZATI, V. (1952). — *Acta Cryst.*, 5, 802.
 LUZZATI, V. (1953 a). — *Acta Cryst.*, 6, 152.
 LUZZATI, V. (1953 b). — *Acta Cryst.*, 6, 157.
 MACGILLAVRY, C. H. et al. (1955). — *Acta Cryst.*, 8, 478.
 PAULING, L. (1940). — *La nature de la Liaison chimique*. Trad. franç., Presses Universitaires de France, Paris.
 PICKERING, S. U. (1893). — *J. chem. Soc.*, G.-B., 63, 890.
 RICHARD, A. J. (1955). — Thèses, Nancy, p. 6.
 WILSON, A. J. C. (1942). — *Nature*, G.-B., 150, 152.
 WUNDERLICH, J. A. (1957). — *Acta Cryst.*, 10, 462.
 WUNDERLICH, J. A. (1958). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 81, 220.
 WUNDERLICH, J. A. (1959). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, sous presse.
 ZACHARIASEN, W. H. (1952). — *Acta Cryst.*, 5, 68.
-

Contribution à l'étude cristallographique des hydrates de la soude.

II. — CRISTALLOCHIMIE DES HYDRATES DE LA SOUDE ET DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES DE CINQ HYDRATES DE LA SOUDE.

Sommaire. — Ce mémoire fait suite à celui qui a paru dans le fascicule 10-12, 1958 de notre Bulletin : « I. Méthodes expérimentales et les structures cristallines de $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de $2 \text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. »

Le premier chapitre est réservé à la comparaison des structures de tous les hydrates de soude étudiés jusqu'ici. Nous montrons que les distances Na-O sont indépendantes de la charge sur l'atome d'oxygène mais dépendent plutôt des forces de répulsion et de l'encombrement mutuel des atomes d'oxygène.

L'entourage de l'ion Na^+ varie arbitrairement d'un hydrate à l'autre, mais celui de l'ion OH^- reste le même dans toutes les structures déterminées jusqu'ici et il est différent de celui qu'on trouve pour H_2O .

Aucun des divers types de classification d'hydrates ne s'est montré parfaitement satisfaisant dans le cas des hydrates de soude. Nous montrons comment, à partir de la soude anhydre, l'augmentation progressive du degré d'hydratation conduit à une dislocation de la structure, en passant par une succession logique de types structuraux.

Le deuxième chapitre concerne les données cristallographiques de cinq hydrates de soude contenant $2 \frac{1}{2}$ (deux phases), $2 \frac{3}{4}$, $3 \frac{1}{10}$ et $5 \text{H}_2\text{O}$.

CRISTALLOCHIMIE DES HYDRATES DE LA SOUDE

INTRODUCTION.

Dans cette partie nous comparerons entre elles les structures des hydrates de soude à 0, 1, $3 \frac{1}{2}$, 4 et 7 molécules d'eau. Pour étayer nos conclusions nous utiliserons les résultats obtenus sur des composés minéraux semblables.

Nous traiterons d'abord de la nature et de la longueur des liaisons.

Nous tenterons également de tirer des conclusions sur la validité des règles de Pauling (1940) pour ces composés.

Ensuite nous décrirons les différents polyèdres de coordination qui entourent l'ion Na^+ , et comparerons l'entourage immédiat des molé-

cules d'eau et des ions OH^- , dans les divers hydrates de soude.

Nous poursuivrons l'exposé en essayant de classer les hydrates de soude dans les différents systèmes proposés par Bernal (1953), Wells (1954) et Wadsley (1955, a).

Finalement nous tenterons de préciser le rôle de l'eau dans ces hydrates en nous référant également à d'autres séries d'hydrates tels que $\text{HNO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

REMARQUES PRÉLIMINAIRES.

Avant d'entreprendre la discussion des sujets esquissés ci-dessus nous nous permettrons de rappeler très brièvement les traits saillants des structures de NaOH , de $\text{NaOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ et de $\text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Nous examinerons éga-

lement les preuves de l'existence d'un hémihydrate de soude. Pour les structures cristallines de NaOH. H_2O et de $2 \text{ NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$, nous renvoyons le lecteur à la partie I de cette série (Wunderlich, 1958).

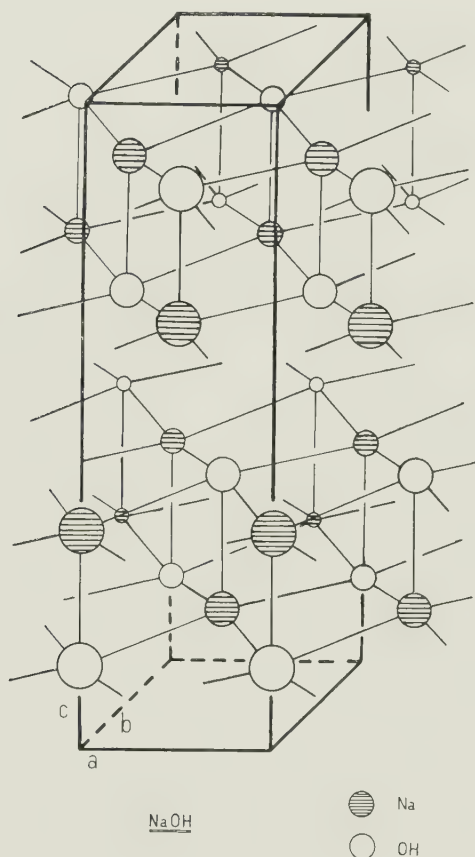


FIG. II-1. — NaOH. Schéma en perspective de la structure cristalline de NaOH montrant deux feuillets parallèles.

La structure de NaOH anhydre (Ernst, 1946) (fig. II-1) consiste en des feuillets illimités empilés dans le sens de l'axe $\vec{c}$ et maintenus entre eux par des forces d'attraction de van der Waals.

Ces feuillets sont construits par des polyèdres en forme de pyramides à base carrée, l'ion Na^+ étant situé au centre de la base. Ces pyramides se raccordent les unes aux autres de telle façon que toutes les arêtes soient partagées avec les pyramides voisines et que les bases soient toutes à la surface du feuillet. Il en résulte une structure semblable à celle de l'iodure de thallium orthorhombique (Wyckoff, 1948).

Quatre distances $\text{Na}^+ - \text{OH}^-$ sont égales à 2,41 Å, la cinquième étant 2,38 Å. L'indice de coordination de Na^+ est donc égal à 5.

La phase NaOH. 4 H_2O (Hemily, 1957) (fig. II-2) possède une structure tridimensionnelle formée de chaînes doubles illimitées $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]_n^+$, liées entre elles par un système de liaisons-hydrogène (fig. II-2). Chaque ion Na^+ est entouré de cinq molécules d'eau, formant une bipyramide-trigonale. Chaque polyèdre partage une arête avec un voisin centrosymétrique. Chaque unité ainsi constituée partage les quatre sommets (O_{111}) avec les unités suivantes formant ainsi la chaîne. Les distances $\text{Na} - \text{H}_2\text{O}$ varient entre 2,35 et 2,38 Å et celle des liaisons-hydrogène sont comprises entre 2,64 et 2,83 Å.

Seulement trois molécules d'eau sont coordonnées aux cations, la quatrième étant située entre les chaînes. Nous pouvons donc écrire la formule structurale suivante :



La structure de NaOH. 7 H_2O (Hemily, 1953) (fig. II-3) est également formée de chaînes, cette fois simples, dans lesquelles chaque octaèdre $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ possède une arête commune avec l'octaèdre suivant (fig. II-3). Les ions OH^- et les trois molécules d'eau non coordonnées au cation sont liés aux chaînes par des liaisons-hydrogène. Ces liaisons sont fortes dans la direction de l'axe $\vec{a}$ mais très faibles dans la direction $\vec{b}$. Les distances des liaisons sont comprises dans les limites suivantes :

- a) liaisons de coordination ; 2,30 — 2,44 Å,
- b) liaisons-hydrogène fortes ; 2,52 — 2,87 Å,
- c) liaisons-hydrogène faibles ; 2,93 — 3,07 Å.

Dans cet hydrate nous trouvons trois molécules d'eau non coordonnées aux ions Na^+ . Par conséquent la formule compatible avec un tel arrangement d'atomes est non pas NaOH. 7 H_2O mais :



Récemment Mauret (1955) a proposé l'existence d'un hémihydrate de soude ($2 \text{ NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$). Cet auteur montre tout d'abord des courbes isothermes reliant la perte d'eau d'une solution concentrée de soude et le temps de chauffage dans une thermobalance. Ces courbes indiquent clairement l'existence d'une phase

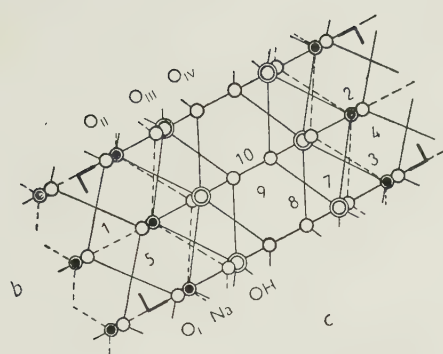


FIG. II-2. — $\text{NaOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Projection de la maille élémentaire avec l'emplacement des atomes et des éléments de symétrie. Les liaisons Na-O sont indiquées par un trait interrompu, les liaisons hydrogène par un trait plein.

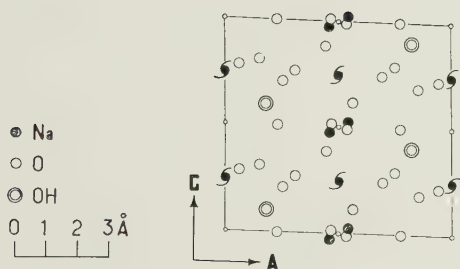
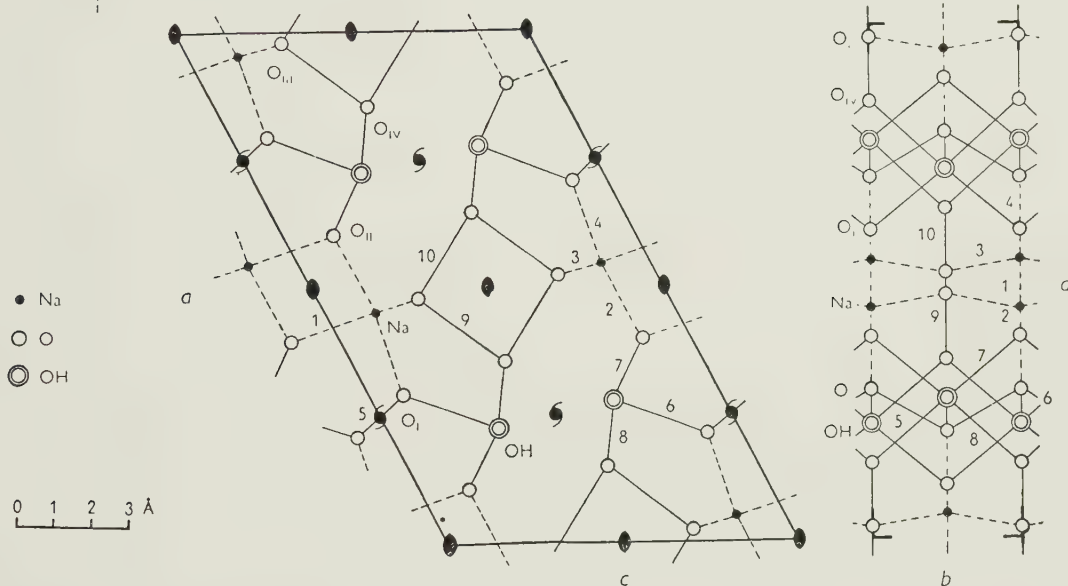
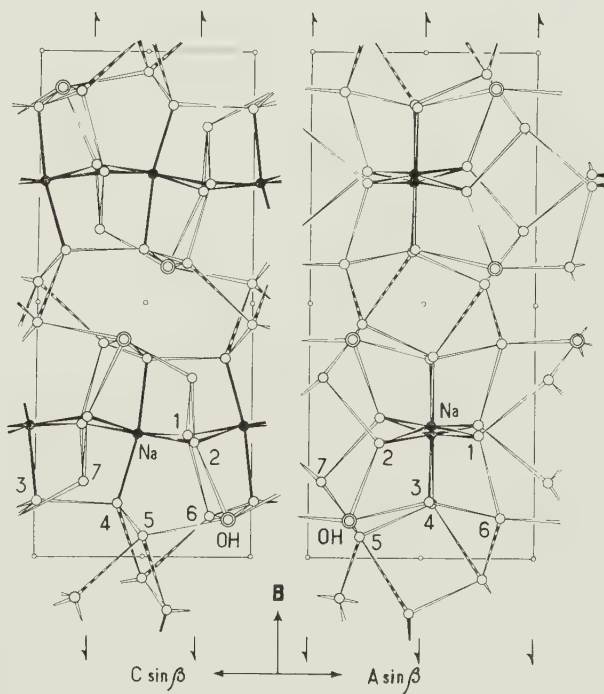


FIG. II-3. — $\text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Projection de la maille élémentaire avec l'emplacement des atomes et des éléments de symétrie.

Les liaisons Na-O sont indiquées par traits pleins,
 les liaisons hydrogène normales par traits blancs,
 et les liaisons hydrogène longues par traits pointillés.



correspondant à 2 NaOH. H₂O. Mauret présente également le spectre de Debye-Scherrer de la nouvelle phase proposée ainsi que ceux de NaOH et NaOH. H₂O à titre de comparaison. Il est amené à suggérer que la structure des feuillets reste intacte et que les molécules d'eau sont situées entre les feuillets.

Nous admettons cette hypothèse dans le cadre de ce travail, c'est-à-dire que les molécules d'eau peuvent se loger entre les feuillets exactement sur les positions (1/2, 0, 1/2) et (1/2, 1/2, 0). (Voir fig. II-1) ou dans leur voisinage. Chaque molécule d'eau serait donc située au centre d'un triangle formé de trois ions Na⁺.

LA NATURE DES LIAISONS.

Pour tous les hydrates de la soude nous sommes en présence de structures essentiellement ioniques, c'est-à-dire de structures dans lesquelles les forces d'attraction entre les atomes sont de caractère électrostatique. D'ailleurs la conception de l'électronégativité des éléments (Pauling, 1932), c'est-à-dire de leur affinité pour les électrons permet une estimation numérique du pourcentage de ce caractère ionique dans une liaison donnée.

En s'appuyant sur cette conception, Hannay et Smyth (1946) ont montré que si x_A et x_B sont les valeurs de l'électronégativité des éléments A et B formant une liaison chimique A-B, le pourcentage de caractère ionique est égal à :

$$16|x_A - x_B| + 3,5|x_A - x_B|^2.$$

L'expérience montre que cette relation empirique est plus satisfaisante que celle proposée à l'origine par Pauling. Dans le cas de la liaison Na—O nous trouvons 65 % de caractère ionique.

On pourrait supposer, *a priori*, que la plus grande énergie électrostatique entre Na⁺ et OH⁻ par rapport à celle entre Na⁺ et H₂O voudrait que la distance Na⁺—OH⁻ soit plus courte que Na—H₂O. Ceci ne semble cependant pas être le cas ni dans les hydrates de soude ni dans les sels alcalins anhydres ou hydratés où les distances Na⁺—O²⁻ et Na⁺—H₂O sont en moyenne les mêmes. C'est pourquoi nous avons dû trouver un autre critère pour distinguer les ions OH⁻ des molécules d'eau. Nous reviendrons sur cette question plus loin.

Dans les hydrates de soude nous trouvons

en effet des distances Na⁺—OH⁻ variant de 2,35 à 2,82 Å tandis que les distances Na⁺—H₂O sont comprises entre 2,29 et 2,66 Å. La majorité des trente distances Na—O dans les hydrates de soude sont voisines de 2,42 Å, donc légèrement plus longues que la somme des rayons ioniques (2,35 Å).

De même, un bref recensement des distances Na—O dans les sels sodiques semble indiquer qu'en moyenne, celles-ci sont également supérieures (2,45 Å environ) à la somme des rayons ioniques.

Il faut donc en conclure que la longueur des distances normales entre l'ion Na⁺ et H₂O, OH⁻ ou même O²⁻ dépend non de l'énergie d'attraction électrostatique mais plutôt de l'énergie de répulsion due au chevauchement des nuages d'électrons des atomes Na et O. C'est-à-dire que les courbes d'énergie de Morse (1929) pour ces trois types de liaisons sont semblables du côté de la distance d'équilibre où interviennent les forces de répulsion mais différentes du côté où interviennent les forces d'attraction. On explique aisément les distances Na—O supérieures à 2,35 Å par l'encombrement mutuel des atomes d'oxygène qui entourent le cation.

Les liaisons-hydrogène asymétriques O—H...O, appelées « hydroxyles » par Bernal (1953), qui assurent la cohésion des structures dans les hydrates de soude sont, elles aussi, de caractère essentiellement électrostatique. Ce fait est accepté depuis longtemps à partir de considérations à la fois théoriques et expérimentales (Pauling, 1931).

De même que dans les liaisons Na—O, nous trouvons que la longueur des différentes liaisons-hydrogène varient dans de grandes limites. Tandis que la plupart des distances sont voisines de 2,76 Å (valeur trouvée dans la glace), il existe plusieurs liaisons plus fortes (2,64 et 2,66 Å dans NaOH.H₂O et 2,64 Å dans NaOH. 7 H₂O) et d'autres plus faibles dont les longueurs atteignent 2,96 et 3,06 Å dans NaOH. 7 H₂O et 3,11 Å dans NaOH. H₂O.

Dans le cas de la soude anhydre, il semble (pour des raisons que nous développerons plus loin) que les feuillets ne soient maintenus ensemble que par des forces de van der Waals.

COORDINANCE DE L'ION Na⁺.

En général l'atome de sodium présente un indice de coordination égal à 6, la configuration étant le plus souvent octaédrique comme dans

beaucoup de sels sodiques mais pouvant être également en forme de prisme trigonal (Brown et al., 1949). D'ailleurs la configuration octaédrique du polyèdre de coordination de Na^+ est celle prévue pour tous les anions mono-atomiques si l'on se base sur le critère du rapport des rayons ioniques.

Nous n'avons trouvé cette coordination 6 que pour deux phases, $2 \text{ NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$. Nous avons déjà vu que l'ion Na^+ , dans la soude anhydre, est situé au centre de la base d'une pyramide à base carrée, formée de cinq ions OH^- . Dans la phase $\text{NaOH} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ l'indice de coordination de l'ion Na^+ est également 5, mais cette fois les cinq molécules d'eau forment une bipyramide trigonale.

La situation est plus compliquée dans le cas du monohydrate de soude, la coordination pouvant être de 4 (tétraédrique), 5 (bipyramidale trigonale) ou 6 (octaédrique) selon le nombre de molécules d'eau que l'on considère comme faisant partie du polyèdre de coordination.

Notons enfin que Wadsley (1955, b) a relevé dans la structure de $\text{Na}_{2-x} \text{V}_6\text{O}_{15}$ un polyèdre de coordination 7 ayant la même forme que dans K_2NbF_7 (Hoard, 1939); à savoir, six atomes d'oxygène formant un prisme trigonal, le septième étant situé à l'extérieur, par rapport à une des faces rectangulaires.

Dans tous les cas, les polyèdres sont déformés, les distorsions étant sans doute en rapport avec l'encombrement mutuel des atomes formant le polyèdre.

Il semble donc que contrairement aux autres cations, le polyèdre de coordination de l'ion Na^+ dépend de la structure dans laquelle ce dernier est engagé et qu'on ne puisse le définir *a priori*.

En ce qui concerne les règles de Pauling (1940) il n'est pas possible d'en concilier certaines avec les structures des hydrates de soude.

Par exemple nous avons déjà vu que l'indice de coordination de Na^+ n'est compatible avec le rapport des rayons ioniques que pour $2 \text{ NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$. De plus les distances $\text{Na}-\text{O}$, tout en étant voisines de la somme des rayons ioniques, varient dans de grandes limites. Ces faits sont donc en contradiction avec la première règle.

La deuxième, relative aux forces des liaisons électrostatiques et à la neutralisation mutuelle des charges sur les ions, semble être assez bien suivie.

Si l'ion Na^+ est entouré par six atomes d'oxy-

gène, la force de chaque liaison électrostatique $\text{Na}-\text{O}$ est égale à $1/6$. D'autre part, d'après Pauling (1953) la répartition des charges dans une liaison-hydrogène serait la suivante :



Donc pour une molécule d'eau entourée, par exemple, par deux ions Na^+ et deux ions OH^- nous avons :

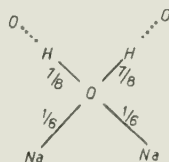


FIG. II-4. — Diagramme montrant les forces des liaisons électrostatiques autour d'un atome d'oxygène.

ce qui donne une valeur de $1/6 + 1/6 + 7/8 + 7/8 = 25/12$, c'est-à-dire, très proche de la valence normale de l'oxygène.

Rappelons cependant que le monohydrate fait exception à cette règle.

Pauling affirme dans sa troisième règle que l'existence d'arêtes et particulièrement de faces communes à deux polyèdres d'anions dans une structure coordonnée diminue sa stabilité. Des trois structures en chaînes, la plus stable est sans doute $2 \text{ NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ qui existe entre 32 et 46 % de soude et qui fond à $+17 \text{ } 1/2^\circ \text{C}$ tandis que $\text{NaOH} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ ne sont stables que dans de faibles limites de concentration et fondent à 0°C et -25°C respectivement. Pourtant c'est bien dans $2 \text{ NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ que chaque octaèdre partage une face et une arête avec ses voisins tandis que dans les deux autres phases seulement des arêtes et des sommets sont partagés entre les polyèdres. Nous nous trouvons donc en contradiction avec cette règle.

En conclusion, il faut admettre que ces règles qui sont généralement bien suivies par la plupart des composés minéraux, le sont beaucoup moins par les hydrates de soude, composés dans lesquels les liaisons hydrogène prennent un rôle très important et où la coordination cationique est mal définie.

L'ENTOURAGE DES IONS HYDROXYLES.

Bernal et Megaw (1935) ont suggéré que, pourvu que la polarisation reste faible, l'ion hydroxyle garde sa symétrie cylindrique, montrée dans la figure II-5.

L'ion n'adopte une distribution de charge tétraédrique que pour les cations dont le pouvoir de polarisation est grand (Al^{3+} par exemple).

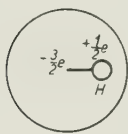


FIG. II-5. — Représentation de l'ion OH^- indiquant la distribution des charges.

Le pouvoir de polarisation de l'ion Na^+ ainsi que celui de la molécule d'eau est relativement faible et nous pouvons donc nous attendre à une configuration cylindrique alors que, comme nous le verrons plus loin, l'entourage de l'oxygène de l'eau est en général tétraédrique. Nous avons pris ce critère comme point de départ dans la différenciation des oxygènes. Cette hypothèse s'est trouvée vérifiée par la cohérence des résultats, l'ion OH^- se retrouvant chaque fois au centre de la base d'une pyramide à base carrée tandis que l'oxygène de H_2O conserve la configuration tétraédrique prévue. La pyramide entourant OH^- est formée seulement d'ions Na^+ dans la soude anhydre, de trois ions Na^+ et deux molécules d'eau dans le monohydrate et uniquement de molécules d'eau dans les phases plus hydratées. Considéré de cette façon on peut dire que l'atome d'hydrogène est très probablement situé à l'extérieur de la pyramide et constitue donc le sixième sommet d'un octaèdre aplati.

De cette faible polarisation de l'anion il en découle également que le caractère de la liaison O-H dans l'ion hydroxyle est essentiellement covalent sauf dans le cas du monohydrate. Pour ce dernier il semble que la polarisation soit suffisante pour rendre la liaison O-H partiellement ionique, et capable, par conséquent, de former une liaison-hydrogène faible avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau dans le feuillet voisin.

En s'appuyant sur les renseignements donnés par les spectres infrarouges, Busing (1955) a pu démontrer que dans la soude anhydre, il n'existe pas de liaisons-hydrogène. Il a également suggéré que les atomes d'hydrogène sont situés entre les feuillets et que la direction du dipole O-H est parallèle à l'axe $\vec{c}$ (voir fig. II-1).

En outre, il n'est guère probable que l'atome d'hydrogène du groupe OH prenne part aux réseaux de liaisons-hydrogène dans les hydrates de soude à 3 1/2, 4 et 7 H_2O .

Non seulement la distribution tétraédrique

d'atomes autour des molécules d'eau est respectée mais les modèles à trois dimensions indiquent clairement que les endroits où devaient être situés ces atomes d'hydrogène ne sont pas propices à la formation de liaisons-hydrogène.

Notons qu'en raison du grand pouvoir de polarisation des cations dans $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (Smith, 1953) et $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Megaw, 1933) par exemple, la liaison O-H y est essentiellement ionique et forme par conséquent des liaisons-hydrogène agissant en tant que donneur d'hydrogène.

La phase $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Clastre, 1956) ne semble pas rentrer dans le cadre de ces considérations ; l'atome d'hydrogène de l'ion OH^- prend part à une liaison hydrogène en dépit du fait que le pouvoir de polarisation de l'ion K^+ est inférieur à celui de Na^+ .

L'ENTOURAGE DES MOLÉCULES D'EAU.

Les atomes d'oxygène appartenant aux molécules d'eau dans les hydrates de soude (le monohydrate excepté) sont caractérisés par une distribution que l'on trouve dans la glace ainsi que dans beaucoup d'hydrates.

Pour expliquer les propriétés physiques et en particulier électriques de la molécule d'eau, Bernal et Fowler (1933) ont supposé l'existence de quatre charges effectives situées aux sommets d'un tétraèdre (fig. II-6). Deux sont posi-

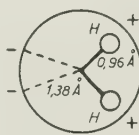


FIG. II-6. — Représentation d'une molécule d'eau selon Bernal et Fowler (1933), indiquant la distribution tétraédrique de charges résiduelles ainsi que la distance O-H et le rayon de van der Waals de l'oxygène.

tives et localisées sur les atomes d'hydrogène et les deux autres sont négatives et dirigées vers les charges positives des molécules voisines, ou dans le cas des hydroxydes et des sels hydratés, vers les cations.

Nous nous sommes servis de ce modèle pour établir les schémas des liaisons-hydrogène dans les structures des hydrates de soude.

Nous avons déjà remarqué l'entourage insolite de la molécule d'eau dans $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ mais il nous semble néanmoins évident que les deux atomes d'hydrogène sont associés aux liaisons-hydrogène fortes qui lient chaque molécule d'eau à deux ions hydroxydes.

CLASSIFICATION DES HYDRATES DE SOUDE.

Plusieurs auteurs ont tenté d'établir un système de classification pour les différents types de structures cristallines, celles des hydrates en particulier. Nous ne discuterons ici que de la classification des hydrates de soude dans le

cadre des systèmes proposés par Bernal (1953), Wells (1954) et Wadsley (1955, a).

(Nous présentons sur le tableau II-1 certaines caractéristiques importantes des hydrates de la soude. Ce résumé fera mieux ressortir les analogies et les différences entre ces composés.)

TABLEAU II-1.

Résumé de certains aspects de la Cristallochimie des hydrates de la soude.

Nombre de H ₂ O par NaOH	0	1/2	1	2 1/2 α, β : 2 3/4, 3 1/10	3 1/2
Type de structure . . .	feuillet	(feuillet)	feuillet	(chaînes)	chaîne en spirale
Entourage de Na ⁺ . . .	5 OH ⁻ pyramide à base carrée	(5 OH ⁻ , 1 H ₂ O) (octaèdre)	3 OH ⁻ , 1 H ₂ O tétraèdre	—	6 H ₂ O octaèdre
Parties communes aux polyèdres.	les 8 arêtes	(8 arêtes)	1 arête et 3 sommets	—	1 face et 1 arête
Entourage de OH ⁻ . . .	5 Na ⁺ pyramide à base carrée	(5 Na ⁺) (pyramide à base carrée)	3 Na ⁺ , 2 H ₂ O pyramide à base carrée	—	5 H ₂ O pyramide à base carrée
Formule développée . .	[Na ⁺ OH ⁻] _n	—	[Na(H ₂ O)OH] _n	—	[Na ₂ (H ₂ O) ₇] _n ²ⁿ⁺ 2n[OH] ⁻
Point de fusion.	318,4°C	(# 120°C)	65°C	2 1/2 α 110°C 2 3/4 160°C 3 1/10 17°C	17,5°C

Nombre de H ₂ O par NaOH . . .	4	5	7	8,9 16,53	glace
Type de structure. . . .	double chaîne	(chaîne)	chaîne	(cages)	cage
Entourage de Na ⁺ . . .	5 H ₂ O bipyramide trigonale	(6 H ₂ O) (octaèdre)	6 H ₂ O octaèdre	—	—
Parties communes aux polyèdres.	1 arête et 2 sommets	(2 arêtes)	2 arêtes	—	—
Entourage de OH ⁻ . . .	5 H ₂ O pyramide à base carrée	—	5 H ₂ O pyramide à base carrée	—	—
Formule développée . .	[Na(H ₂ O) ₃] _n ⁿ⁺ n[OH] ⁻ . nH ₂ O	—	[Na(H ₂ O) ₄] _n ⁿ⁺ n[OH] ⁻ . 3nH ₂ O	—	[H ₂ O] _n
Point de fusion.	0°C	— 20°C	— 25°C	(-24-0°C)	0°C

Bernal a suggéré une classification purement géométrique selon que les molécules d'eau sont :

a) « isolées ou en petits groupes, généralement coordonnées autour d'un ion » (les nésohydrates N) ;

b) disposées en chaînes ou en colonnes (les inohydrates I) ;

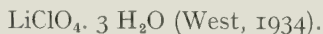
c) arrangées en couches ou en feuillets (les phyllohydrates P) ;

et

d) liées entre elles pour former un réseau tridimensionnel, le cas extrême étant la structure de la glace (les tectohydrates T).

Nous pouvons placer le monohydrate de soude dans la classe N tout en précisant que la sphère de coordination eau-métal n'est que partiellement occupée par l'eau. Nous rappelons en effet que chaque ion Na^+ est entouré par trois ions OH^- et une, deux ou trois molécules d'eau selon l'indice de coordination accepté.

Le composé $2 \text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ appartiendrait également à la classe N, la sphère de coordination étant maintenant entièrement occupée par des molécules d'eau. Cependant nous avons déjà décrit comment cette structure était bâtie de chaînes illimitées $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_7]_n^{2n+}$, ce qui ferait rentrer cet hydrate dans la classe I avec les hydrates tels que



Parmi les nombreuses caractéristiques communes aux deux hydrates à 4 et à 7 molécules d'eau nous ne mentionnerons ici que les suivantes :

a) leurs structures sont formées de chaînes $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]_n^{n+}$ et $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]_n^{n+}$ respectivement,

b) ils possèdent respectivement une et trois molécules d'eau en plus de celles qui sont coordonnées aux cations,

c) les molécules d'eau forment un réseau tridimensionnel indéfini, et

d) ils ne sont stables qu'à basse température, fondant à 0°C et à -25°C respectivement.

Par conséquent ces deux hydrates sont susceptibles d'être placés dans trois classes à la fois :

a) la classe des inohydrates I,

b) la classe N avec les hydrates tels que



c) la classe T parmi les cryohydrates comme les hydrates des gaz rares.

Il est donc évident que la classification de Bernal ne s'applique pas parfaitement à cette série d'hydrates. Ceci est dû au fait que ce système est fondé seulement sur des critères géométriques sans tenir compte du rôle que joue l'eau dans les divers hydrates. Wells (1954), d'ailleurs, a fait observer qu'il ne semble pas exister entre les hydrates contenant des molécules d'eau isolées et les tectohydrates de véritables cas intermédiaires dans lesquels les molécules d'eau seraient liées entre elles pour former des chaînes (classe I) ou des feuillets (classe P).

Pour combler cette lacune Wells (1954) a divisé les hydrates des oxy-sels en deux classes principales, à savoir :

Classe I. — Structures dans lesquelles toutes les molécules d'eau sont coordonnées au moins à un cation.

Classe II. — Structures contenant au moins une molécule d'eau qui n'est pas coordonnée aux cations.

Le monohydrate de soude ainsi que le composé $2 \text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ appartiennent à la classe I et nous ajoutons que dans les deux cas le nombre de molécules d'eau est inférieur à l'indice de coordination du cation.

D'autre part, les phases plus hydratées (les soi-disant cryohydrates) contenant 4 et 7 H_2O sont des exemples de structures de la classe II.

Cette classification, quoique très générale, a néanmoins plusieurs défauts :

a) Distinguer deux sous-groupes dans la classe I, d'après l'indice de coordination est dangereux, tout au moins en principe. Citons le cas de $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ où l'indice de coordination peut être considéré comme étant égal à 4,5 ou 6. Megaw (1952) a montré que dans l'afwillite, il existe deux espèces d'ions Ca^{2+} dont l'indice de coordination est égal à 5, 6 ou 7 pour l'un et 5 ou 7 pour l'autre.

b) Aucun cas n'est prévu pour distinguer les structures en chaînes ou en feuillets de celles où les cations hydratés sont isolés les uns des autres. Nous verrons par la suite que ceci est d'un grand intérêt surtout dans une série d'hydrates comme celle de la soude.

Nous pouvons considérer que les divers hydrates de soude sont des phases de formule AB_n dont les extrêmes sont A (= NaOH) et B (= la glace). L'excès stœchiométrique x de B formant l'hydrate AB_{n+x} est admis dans des sites quelconques pourvu que l'entourage soit favorable. Ceci correspond à la définition par Anderson (1946) d'une solution so-

lide interstitielle. Tous les hydrates de soude peuvent rentrer dans cette catégorie en allant de la soude anhydre à la glace.

Au cours d'un article sur les composés non stoechiométriques Wadsley (1955) les a classés en trois catégories de structures :

- (i) les structures en feuillets,
- (ii) les structures en tunnels,
- et (iii) les structures en cages.

Nous pouvons classer parmi les composés en feuillets les deux phases NaOH et NaOH.H₂O et provisoirement l'hémihydrate 2 NaOH.H₂O (Mauret, 1955) en précisant qu'il pourrait s'agir là d'un composé dont les molécules d'eau interstitielles seraient situées entre les feuillets (« Interlayer interstitial compound ») comme dans la chalcophanite (Wadsley, 1955 c). Considérons maintenant le solvant comme étant formé, non par la soude mais par le réseau de molécules d'eau. Celles-ci forment dans les hydrates à 3 1/2, 4 et 7 H₂O des tunnels dans lesquels sont situés les ions Na⁺ et OH⁻. Ces hydrates par conséquent font partie du groupe (ii).

Si l'on augmente davantage le degré d'hydratation on peut aisément envisager des structures en cages (groupe (iii)) dans lesquelles chaque ion Na⁺ et chaque ion OH⁻ se trouverait isolé et complètement entouré de molécules d'eau. Finalement, la structure de la glace est une structure en cage, l'hôte et les interstices étant cette fois H₂O dans les deux cas.

Cette classification est peut-être la plus satisfaisante, car elle permet, mieux que les autres, de suivre la progression du type de structure en fonction de la concentration d'eau. Comme nous venons de le voir, elle permet de distinguer nettement entre les structures en feuillets des phases non ou peu hydratées et les structures en tunnels ou en chaînes pour les hydrates de moyenne teneur en eau. Finalement elle nous permet de suggérer provisoirement l'existence de structures en cages pour les phases très hydratées.

LE RÔLE DE L'EAU DANS LES HYDRATES DE SOUDE.

Nous allons tracer ici les étapes successives de la dislocation de la structure de la soude anhydre au fur et à mesure que l'on augmente le degré d'hydratation.

Tout d'abord, et en acceptant l'hypothèse

de l'existence de l'hydrate 2 NaOH.H₂O, nous voyons des molécules d'eau pénétrer entre les feuillets de la soude anhydre sans toutefois perturber la structure de ces feuillets.

Une augmentation de la concentration d'eau aboutit à la première rupture des feuillets pour donner le monohydrate, NaOH.H₂O. L'eau fait maintenant partie intégrale des feuillets [Na(H₂O)OH]_n. Dans la figure II-7 nous montrons schématiquement les relations étroites entre la structure de NaOH et celle de

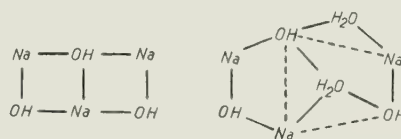


Fig. II-7. — Diagramme schématique montrant les relations entre les structures de NaOH et de NaOH.H₂O. Les liaisons chimiques sont indiquées par un trait plein et celles qui ont été rompues par des tirets.

NaOH.H₂O (fig. II-7). Chaque molécule d'eau rompt deux liaisons Na⁺ — OH⁻ formant une liaison de solvation avec Na⁺, et deux liaisons hydrogène avec deux ions OH⁻.

Nous voyons donc que ces deux structures sont, somme toute, très semblables.

Nous ne connaissons malheureusement pas la structure des hydrates compris entre NaOH.H₂O et 2 NaOH. 7 H₂O. Nous avons pu en isoler et en identifier quatre mais les problèmes que pose la détermination de leur structure sont considérables.

Nous savons que l'hydrate 2 NaOH. 7 H₂O est une structure en chaîne (ou en tunnel selon la façon de considérer la structure). C'est donc parmi ces hydrates que l'on verra la transformation de feuillets en chaînes lorsque augmente le pourcentage d'eau.

Nous verrons plus loin que ces hydrates se présentent sous forme de prismes ou d'aiguilles. Par conséquent il est probable que leurs structures soient formées essentiellement de chaînes. Nous verrons également que ces phases sont très complexes et nous voulons attribuer cette complexité au fait que ces hydrates forment le pont entre les structures simples en feuillets et les structures en chaînes. Il ne serait d'ailleurs pas surprenant de trouver qu'il existe d'autres hydrates dans cet intervalle de concentration (entre 40 et 50 % NaOH environ). Pickering (1893) propose l'existence d'une phase NaOH. 2H₂O que nous n'avons pas pu préparer. Il

se pourrait que ce soit vraiment un dihydrate ou alors notre phase $\text{NaOH} \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Les structures connues de $2 \text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ nous permettent de suivre le changement de caractère des chaînes ainsi que l'écartement de celles-ci en passant d'un hydrate à un autre.

Premièrement dans $2 \text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ les chaînes sont construites d'octaèdres, chacun partageant une face et une arête avec les octaèdres voisins. Ces chaînes sont plus rigides que celles qu'on trouve dans $\text{NaOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Là, deux polyèdres (cette fois des bipyramides trigonales) ont en commun soit une arête, soit deux sommets, formant une double chaîne comme dans $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Rabaud et Gay, 1957). Enfin, dans $\text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, chaque octaèdre possède une arête commune avec l'octaèdre suivant donnant ainsi une chaîne bien moins compacte que dans le cas des deux autres hydrates.

Les chaînes qui étaient séparées d'environ 6,2 Å dans $2 \text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ sont écartées d'au moins 7,3 Å dans l'heptahydrate. Cet éloignement des chaînes est dû aux molécules d'eau non coordonnées aux cations qui sont situés entre les chaînes, les écartant de plus en plus lorsque croît le degré d'hydratation.

Rappelons que dans ces trois hydrates l'ion Na^+ est entièrement entouré de molécules d'eau à la différence du monohydrate où l'on trouve encore trois ions OH^- coordonnés à chaque cation.

Pickering (1893) a proposé l'existence de phases plus hydratées encore, contenant 8, 9, 16 et même 53 H_2O .

La suite logique de cette dislocation de la structure de la soude par l'eau serait de passer de structures en chaînes à des structures formées de cages d'eau, dans lesquelles se trouveraient emprisonnés les ions Na^+ et les ions OH^- et aboutissant finalement, à la structure de la glace.

En conclusion, nous pouvons dire que cette série d'hydrates nous permet à la fois de « voir » la décomposition graduelle du réseau de la soude anhydre et de mieux comprendre le phénomène de solvation et le rôle de l'eau dans les hydrates.

Finalement, si nous considérons le diagramme binaire $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ (fig. I-1, Wunderlich, 1958), nous voyons que les structures en feuillets correspondent à la zone où la concentration de NaOH est supérieure à 50 % environ. Entre 50 % et 20 % nous trouvons

les structures en chaînes dont la stabilité décroît avec la concentration de soude (surtout en dessous de 30 % NaOH). Nous admettons, alors, que la zone entre 20 % et 0 % NaOH correspond aux structures en cages, celles-ci s'approchant de plus en plus de la glace. Ceci trouve confirmation dans l'élévation graduelle du point de fusion avec la dilution.

Ajoutons pour compléter que dans la série d'hydrates de l'acide nitrique nous retrouvons des caractéristiques semblables à celles constatées dans les hydrates de soude. La structure de $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Luzzati, 1951 b) est formée de feuillets de groupes NO_3^- liés entre eux par des molécules d'eau mais dans le trihydrate (Luzzati, 1953 b) il existe un réseau tridimensionnel de molécules d'eau, les groupes NO_3^- étant situés dans des tunnels illimités.

Enfin l'acide sulfurique anhydre (Pascard, 1955) et le monohydrate (Bourre-Maladière, 1958) forment tous les deux des structures en feuillets. Dans $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, l'eau écarte les tétraèdres SO_4^{2-} les uns par rapport aux autres sans toutefois changer l'espacement des feuillets. Il serait intéressant de connaître la structure de $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ pour voir quel serait le résultat de cette augmentation du degré d'hydratation.

QUELQUES RÉFLEXIONS SUR LA STRUCTURE DES SOLUTIONS DE SOUDE.

Il est toujours risqué d'utiliser des résultats obtenus sur des composés à l'état solide pour tirer des conclusions sur leur nature à l'état liquide. Cependant, mais avec toute réserve, nous en retiendrons ici plusieurs qui nous semblent rester valables.

Il est admis (Ubbelohde, 1950) que près de la température de fusion, la structure du solide et celle du liquide sont semblables ; c'est-à-dire qu'il existe au moins de l'ordre à courte distance mais pas nécessairement à longue distance. Nous envisageons au cours de la fusion des hydrates de soude que les liaisons de van der Waals et hydrogène entre les feuillets ou chaînes sont rompues, mais que les liaisons d'attraction électrostatique à l'intérieur de ceux-ci ne le sont que partiellement. Il en résulterait une phase liquide contenant des fragments de feuillet ou de chaîne, ces fragments se décomposant et se désorientant davantage au fur et à mesure que l'on augmenterait la température.

Il est évident que cette orientation partielle ou quelconque de fragments générerait la cristallisation d'une telle solution.

C'est précisément ce que nous avons trouvé lorsqu'on voulait faire cristalliser une solution, préalablement cristallisée et puis fondue. Nous avons constaté qu'il se formait le plus souvent une masse microcristalline même si l'on avait fait bouillir la solution.

Nous venons de voir que pour les hydrates à 3 1/2, 4 et 7 H₂O, l'ion Na⁺ est complètement hydraté et séparé d'environ 4 Å de l'ion OH⁻. Il serait donc normal de supposer que, dans les solutions de soude de teneur en NaOH inférieure à 45 %, obtenues en faisant fondre un hydrate donné, on retrouve l'ion Na⁺ entouré de molécules d'eau et même plus éloigné de l'ion OH⁻ qu'à l'état solide. Cette elongation de la distance Na⁺ — OH⁻ sera d'autant plus grande que la solution deviendra plus aqueuse. Nous considérons que cette hypothèse est valable autant pour les solutions diluées de soude que pour les phases solides, disons les hydrates contenant 16 et 53 molécules d'eau (voir Pickering, 1893).

Ce n'est que pour les solutions titrant au moins 50 % NaOH (correspondant au monohydrate) qu'il devient possible d'envisager des paires d'ion Na⁺ OH⁻ partiellement hydratées.

Il est évident que ce que nous venons de dire ne s'applique pas aux solutions fraîchement préparées par dissolution de la soude anhydre et il est probable que leur structure soit différente de celles obtenues par fusion d'un hydrate donné.

Nous avons essayé de vérifier expérimentalement cette hypothèse. Des mesures de viscosité ont été faites grâce à l'obligeance de M. L. Nicolas sur deux solutions titrant environ 39 % NaOH, l'une préparée par dissolution de soude anhydre dans l'eau et l'autre par fusion de l'hydrate 2 NaOH. 7 H₂O (= 38,8 % NaOH). Les mesures ont été effectuées à 20° C, c'est-à-dire, seulement 2,5° C au-dessus du point de fusion de l'hydrate. Malheureusement les deux solutions ont pratiquement la même viscosité et par conséquent nous n'avons pas pu tirer de conclusions de ces mesures.

CONCLUSIONS.

1. Les distances Na-O sont indépendantes de la charge sur l'atome d'oxygène mais dépendent plutôt des forces de répulsion et de l'encombrement mutuel des atomes d'oxygène.

2. Si l'entourage de l'ion Na⁺ varie d'un hydrate à l'autre, celui de l'ion OH⁻ reste le même dans toutes les structures déterminées jusqu'ici et il est différent de celui qu'on trouve pour les molécules d'eau.

3. A partir de la structure de la soude anhydre, l'augmentation progressive du degré d'hydratation conduit à une succession logique de types de structures pour les hydrates.

ÉTUDES CRISTALLOGRAPHIQUES DE CINQ HYDRATES DE LA SOUDE

INTRODUCTION.

Ce travail a été effectué conjointement avec M. P. W. Hemily et a déjà fait l'objet d'une courte communication (Hemily et Wunderlich, 1957).

Nous nous sommes proposé d'étudier brièvement les données cristallographiques des phases qui existent dans la région de concentration variant de 20 à 55 % NaOH.

NaOH. 2 1/2 H₂O (α).

Cette phase se présente sous forme de prismes à faces carrées atteignant parfois 1 cm.

Ce composé cristallise pour des concentrations en NaOH voisines de 50 %. Il semble donc qu'il corresponde à la phase NaOH. 2 H₂O de Pickering (1893).

Le système cristallin est orthorhombique et les paramètres de la maille sont les suivants :

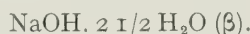
$$\begin{aligned} a &= 12,48 \pm 0,02 \text{ Å} \\ b &= 13,50 \pm 0,02 \text{ Å} \\ c &= 6,27 \pm 0,02 \text{ Å} \\ V &= 1057 \pm 6 \text{ Å}^3. \end{aligned}$$

Les extinctions systématiques (*hoo* avec $h = 2n + 1$ et *oko* avec $k = 2n + 1$) conduisent sans équivoque au groupe spatial non centrosymétrique, P₂₁2₁2 — (D₂²). Le poids moléculaire, fourni par les analyses chimiques est égal à 83 ± 3 . Nous avons mesuré la densité des cristaux dans le bromure d'éthyle ($\rho = 1,61 \text{ g cm}^{-3}$ à — 58° C) et dans le chloroforme ($\rho = 1,62 \text{ g cm}^{-3}$ à — 48° C).

La densité calculée pour 4 unités de 3 NaOH. 7 1/2 H₂O par maille élémentaire est égale à $1,61 \pm 0,01 \text{ g cm}^{-3}$ et le poids moléculaire de NaOH. 2 1/2 H₂O est 85.

Le groupe spatial $P2_12_12$ contient quatre positions générales et deux groupes de positions spéciales $((0, 1/2, z); (1/2, 0, z) \text{ et } (0, 0, z); (1/2, 1/2, \bar{z}))$. Notons qu'une molécule d'eau doit se trouver dans un de ces deux groupes.

Le point de fusion $(+ 11^\circ \text{C})$ correspond bien à celui du composé $\text{NaOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ de Pickering. Pickering admet qu'il n'a pas pu bien caractériser cette phase, ce qui expliquerait la différence de la constitution chimique. En général ses déterminations sont très précises.



Nos résultats sur cette phase sont basés uniquement sur le diagramme de diffraction de la zone $[010]$. Nous avons pris ce cliché en croyant que le cristal appartenait à la phase (α) de $\text{NaOH} \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Nous n'avons jamais pu trouver un autre cristal de cette phase (β) .

La symétrie des intensités indique que le système cristallin est orthorhombique.

Les paramètres sont :

$$\begin{aligned} a &= 24,75 \pm 0,06 \text{ \AA} \\ c &= 6,30 \pm 0,04 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Toutes les réflexions hol et ool sont présentes mais pour l'axe hoo , les réflexions n'apparaissent que pour $h = 4n$.

Nous pouvons remarquer que l'axe $\vec{a}$ de la forme (α) est à peu près la moitié du même axe dans $\text{NaOH} \cdot 3 \frac{1}{10} \text{H}_2\text{O}$ décrit ci-dessous. Les axes $\vec{c}$ dans ces trois composés sont égaux dans les limites de l'erreur.

Les distributions d'intensité des réflexions hol dans ces trois phases sont très semblables comme le sont celles des réflexions hko de $\text{NaOH} \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} (\alpha)$ et $\text{NaOH} \cdot 3 \frac{1}{10} \text{H}_2\text{O}$. Ceci indique qu'il existe un rapport étroit entre leurs structures en dépit des différences de composition chimique.



Ce sont des prismes pouvant avoir $1 \frac{1}{2} \text{ cm}$ de long dont les sections efficaces sont des losanges ($2 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$).

Le système cristallin est également orthorhombique et les paramètres de la maille sont :

$$\begin{aligned} a &= 50,00 \pm 0,15 \text{ \AA} \\ b &= 13,32 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ c &= 6,25 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ V &= 4165 \pm 30 \text{ \AA}^3. \end{aligned}$$

Les mesures de densité ont donné les résultats suivants :

bromure de propyle normal à -80°C ;

$$\rho = 1,52 \text{ g cm}^{-3},$$

bromure d'isopropyle à -93°C ;

$$\rho = 1,50 \text{ g cm}^{-3},$$

« Fréon » (CCl_2F_2) à -42°C ; $\rho = 1,52 \text{ g cm}^{-3}$.

Deux groupes spatiaux ($\text{Pb}2a$ et $\text{Pb}ma$) sont possibles en tenant compte des extinctions systématiques (okl avec $k = 2n + 1$, hko avec $h = 2n + 1$).

Comme pour $\text{NaOH} \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} (\beta)$, les réflexions hoo ne sont présentes que si $h = 4n$.

Nous décrivons ci-dessous le raisonnement qui nous a conduits à attribuer la formule $\text{NaOH} \cdot 3 \frac{1}{10} \text{H}_2\text{O}$ à cette phase.

Les analyses chimiques donnent pour ce composé un poids moléculaire de 97 ± 3 . Ceci limite le choix entre $\text{NaOH} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaOH} (3 + 3/9) \text{H}_2\text{O}$.

Les limites sont encore plus étroites si l'on tient compte de la valeur de la densité (située entre celles de $\text{NaOH} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ et de $\text{NaOH} (3 + 2/10) \text{H}_2\text{O}$).

Par ailleurs le volume de la maille et le groupe spatial exigent la présence de 40 groupes de $\text{NaOH} \cdot (3 + x) \text{H}_2\text{O}$ où $0 \leq x \leq 2/10$.

Pickering a décrit une phase correspondant à 41,68 % NaOH qu'il a définie comme étant $\text{NaOH}(3 + 1/9) \text{H}_2\text{O}$, soit un poids moléculaire de 96. Nous pouvons rejeter cette formule parce qu'elle demande que la maille contienne 36 groupes de $\text{NaOH} \cdot 3 \frac{1}{9} \text{H}_2\text{O}$, c'est-à-dire $4(9\text{NaOH} \cdot 28 \text{H}_2\text{O})$. Une telle formule correspondrait à une densité calculée de $1,38 \text{ g cm}^{-3}$ (ρ mesurée = $1,52 \text{ g cm}^{-3}$). Nous proposons donc la formule $\text{NaOH} \cdot 3 \frac{1}{10} \text{H}_2\text{O}$ considérant le bon accord existant entre les valeurs mesurées et calculées des poids moléculaires (97 ± 3 et $95,8$ respectivement) et des densités ($1,52$ et $1,53 \pm 0,01 \text{ g cm}^{-3}$ respectivement).

Nous avons donc 4 unités asymétriques de $10 \text{NaOH} \cdot 31 \text{H}_2\text{O}$ pour le groupe spatial $\text{Pb}2a$ et 8 unités de $5\text{NaOH} \cdot 15 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ pour le groupe centrosymétrique $\text{Pb}ma$.

Si le cristal est centré ($\text{Pb}ma$) une molécule d'eau sera localisée en position spéciale.

Le point de fusion $(+ 17^\circ \text{C})$ est nettement plus élevé que la valeur indiquée sur le diagramme de phase de Pickering ($2 \frac{1}{2}^\circ \text{C}$).

Nous avons déjà signalé l'existence de polymorphisme entre cette phase et les composés $\text{NaOH} \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} (\alpha)$ et (β) .

NaOH. 2 3/4 H₂O.

Cette phase ne semble pas avoir été observée par Pickering. Les cristaux se forment facilement quand la concentration est voisine de 45 % NaOH. On obtient de très fines aiguilles (plusieurs centimètres de long) en refroidissant la solution vers 0° C. On amorce la cristallisation en congelant rapidement une petite partie de la solution à l'aide d'un morceau de neige carbonique.

$$\begin{aligned} a &= 23,53 \pm 0,06 \text{ \AA} \\ b &= 6,44 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 22,18 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ \beta &= 114^\circ 12' \pm 9' \\ V &= 3070 \pm 20 \text{ \AA}^3. \end{aligned}$$

Les réflexions hkl ne sont présentes que pour $k + l = 2n$ et les réflexions hol pour $h = 2n$. Ces extinctions systématiques conduisent à deux groupes spatiaux Aa et A 2/a avec 4 et 8 positions générales respectivement.

La densité, mesurée par suspension dans le bromure de propyle normal, est égale à $1,56 \text{ g cm}^{-3}$ à -103°C .

Les analyses chimiques donnent 90 ± 3 pour le poids moléculaire.

Pour 4 unités de 8 NaOH.22 H₂O ou 8 unités de 4 NaOH.11 H₂O la densité calculée est $1,55 \pm 0,01 \text{ g cm}^{-3}$ et le poids moléculaire de NaOH 2 3/4 H₂O est égal à 89,5.

Les aiguilles fondent à $+16^\circ 6$ environ.

NaOH. 5 H₂O.

On obtient des prismes rectangulaires et plats de NaOH. 5 H₂O en refroidissant des solutions contenant 25 % NaOH environ. Pour la même concentration on obtient parfois le tétra ou l'heptahydrate. Nous n'avons pu établir les conditions exactes qui fourniraient une phase à l'exclusion des autres. Ceci est d'ailleurs également vrai pour les hydrates de teneur comprise entre 40 et 50 % NaOH pour lesquels il a été très difficile de faire cristalliser une phase choisie (surtout pour NaOH. 3 1/10 H₂O).

NaOH. 5 H₂O cristallise dans le système monoclinique avec :

$$\begin{aligned} a &= 15,78 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 25,22 \pm 0,04 \text{ \AA} \\ c &= 12,90 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ \beta &= 102^\circ 18' \pm 6' \\ V &= 5015 \pm 20 \text{ \AA}^3. \end{aligned}$$

Le groupe spatial est $P2_1/n$ (hol avec $h + l = 2n$ seulement et oko avec $k = 2n$ seulement).

La densité mesurée à -60°C dans le sulfure de carbone est égale à $1,38 \text{ g cm}^{-3}$.

La densité calculée pour quatre unités asymétriques ($Z = 4$) de 8 NaOH. 40 H₂O est également égale à $1,38 \pm 0,01 \text{ g cm}^{-3}$.

Les analyses chimiques n'ont pas donné de résultats concordants de même que pour NaOH. 4 H₂O et NaOH. 7 H₂O.

Nous avons trouvé -20°C pour le point de fusion.

Pickering indique que cet hydrate pourrait avoir la formule NaOH. 5 2/11 H₂O.

Celle-ci n'est pas possible, car la maille devrait contenir 2,85 unités de 11 NaOH. 57 H₂O. Ajoutons que Pickering signale la valeur de -12°C pour le point de fusion.

En général les intensités des réflexions ne sont fortes que pour celles où $k = 7n$. Ceci semble indiquer qu'il existe une maille primitive avec $b = 3,60 \text{ \AA}$ contenant un septième des atomes de la grande maille. Cette hypothèse est seulement valable si l'on considère que la grande maille contient 4 unités de 7 (NaOH. 6 H₂O), ce qui donne une densité calculée de $1,37 \text{ g cm}^{-3}$.

Il y aurait donc 4 unités de NaOH. 6 H₂O dans la maille primitive. Les strates avec $l = 1$ et 2 montrent que pour la maille primitive (seulement) les réflexions hkl ne sont présentes que si $h + k' = 2n$ et les réflexions hol que si $l = 2n$ (k' correspond à la maille primitive ; $k' = k/7$). Donc, le groupe spatial de la maille primitive est Cc ou C2/c. Les atomes seraient en positions générales pour le groupe Cc et en positions spéciales pour C2/c.

Notons enfin que le paramètre $\vec{b}'$ ($3,60 \text{ \AA}$) est très voisin de la distance entre deux atomes de sodium, liés par un « pont » d'atomes d'oxygène. Il serait donc possible que la structure soit formée par des chaînes de polyèdres parallèles à $\vec{b}$ et ayant des arêtes communes. Ces polyèdres seraient décalés les uns par rapport aux autres et donneraient la surstructure que nous avons décrite.

Il est évident que seule la résolution complète de la structure, tâche rendue difficile par le grand nombre de paramètres à déterminer, pourra confirmer cette hypothèse.

Il est intéressant de constater que Pickering insiste sur le fait qu'il n'a jamais isolé d'hexahydrate. C'est pourquoi nous acceptons provisoirement la formule NaOH. 5 H₂O.

II. BIBLIOGRAPHIE

- ANDERSON, J. S. (1946). — *Rep. Progr. Chem.*, **43**, 104.
- BEEVERS, C. A. et LIPSON, H. (1934). — *Proc. r. Soc., G.-B., A* **146**, 570.
- BERNAL, J. D. (1953). — *J. Chim. phys.*, **50**, C 1.
- BERNAL, J. D. et FOWLER, R. H. (1933). — *J. chem. Phys., U. S. A.*, **1**, 515.
- BERNAL, J. D. et MEGAW, H. D. (1935). — *Proc. r. Soc., G.-B., A* **151**, 384.
- BOURRE-MALADIÈRE, P. (1958). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, **246**, 1063.
- BROWN, C. J. et al. (1949). — *Acta Cryst.*, **2**, 167.
- BUSING, W. R. (1955). — *J. chem. Phys., U. S. A.*, **23**, 933.
- CLASTRE, J. (1956). — *Cah. Phys., Fr.*, **74**, 24.
- ERNST, T. (1946). — *Nachr. Akad. Wiss., Göttingen, Math.-physik Kl.*, 76.
- HANNAY, N. B. et SMYTH, C. P. (1946). — *J. amer. chem. Soc.*, **68**, 171.
- HEMILY, P. W. (1953). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, **236**, 1579.
- HEMILY, P. W. (1957). — *Acta Cryst.*, **10**, 37.
- HEMILY, P. W. et WUNDERLICH, J. A. (1957). — *Acta Cryst.*, **10**, 454.
- HOARD, J. L. (1939). — *J. amer. chem. Soc.*, **61**, 1252.
- LUZZATI, V. (1951). — *Acta Cryst.*, **4**, 239.
- LUZZATI, V. (1953). — *Acta Cryst.*, **6**, 157.
- MAURET, P. (1955). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, **240**, 2151.
- MEGAW, H. D. (1933). — *Proc. r. Soc., G.-B., A* **142**, 198.
- MEGAW, H. D. (1952). — *Acta Cryst.*, **5**, 477.
- MORSE, P. M. (1929). — *Phys. Rev., U. S. A.*, **34**, 57.
- PASCARD, R. (1955). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, **240**, 2162.
- PAULING, L. (1931). — *J. amer. chem. Soc.*, **53**, 1367.
- PAULING, L. (1932). — *J. amer. chem. Soc.*, **54**, 3570.
- PAULING, L. (1940). — *La nature de la liaison chimique*. Trad. franc., Presses Universitaires de France, Paris.
- PAULING, L. (1953). — Communication privée à P. HEMILY.
- PICKERING, S. U. (1893). — *J. chem. Soc., G.-B.*, **63**, 890.
- RABAUD, H. et GAY, R. (1957). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, **80**, 166.
- SMITH, H. G. (1953). — *Acta Cryst.*, **6**, 604.
- UBBELOHDE, A. R. (1950). — *Quart. Rev. Chem. Soc., G.-B.*, **4**, 365.
- WADSLEY, A. D. (1955 a). — *Rev. Pure Appl. Chem.*, **5**, 165.
- WADSLEY, A. D. (1955 b). — *Acta Cryst.*, **8**, 695.
- WADSLEY, A. D. (1955 c). — *Acta Cryst.*, **8**, 165.
- WELLS, A. F. (1954). — *Quart. Rev. Chem. Soc., G.-B.*, **8**, 380.
- WEST, C. D. (1934). — *Z. Kristallogr., Dtsch.*, **88**, 198.
- WUNDERLICH, J. A. (1958). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, **81**, 287.
- WYCKOFF, R. W. G. (1948). — *Crystal Structures*, Intersciences, New York.

APPENDICE

Une méthode rapide pour mesurer la densité d'un cristal⁽¹⁾

Sommaire. — Nous avons mis au point une méthode rapide pour mesurer par flottaison la densité d'un cristal à des températures comprises entre -110 et $+200^{\circ}\text{C}$ environ. La méthode est basée sur le fait suivant : en général le coefficient de dilatation thermique d'un liquide est environ dix fois supérieur à celui d'un solide. On amène le cristal à une position d'équilibre au sein d'un liquide pur en faisant varier la température, c'est-à-dire la densité du liquide. Cette méthode permet de mesurer des valeurs de densité comprise entre $0,8$ et $2,5\text{ g/cm}^3$ environ avec une précision de l'ordre de $0,01\text{ g/cm}^3$.

Remarques générales.

Les cristallographes ne mesurent généralement la densité des corps qu'ils étudient que pour confirmer le nombre d'unités asymétriques par maille élémentaire ; mais une valeur exacte de la densité devient vraiment nécessaire lorsque la composition chimique est restée incertaine, même après analyse. Ainsi, connaissant le volume de la maille, la densité du composé et le nombre d'unités asymétriques par maille, nous pouvons calculer le poids moléculaire et vérifier ainsi la formule supposée.

Ceci est précisément le cas des hydrates de la soude (Wunderlich, 1958 a, b), dont l'analyse est délicate et qu'il est difficile d'isoler à l'état pur. En raison des difficultés particulières de manipulation de ces cristaux — rappelons qu'ils sont très hygroscopiques et sensibles à la carbonatation — les techniques par flottaison nous ont paru mieux adaptées et susceptibles de fournir une mesure précise de la densité.

Rappelons que la méthode de flottaison consiste à immerger le cristal dans des liquides de densité variable.

Cette densité est mesurée soit à l'aide d'un picnomètre, soit en mesurant l'indice de ré-

fraction et en se rapportant à une courbe de densité/indice de réfraction (Midgley, 1951).

Straumanis (1953) a construit un picnomètre spécial permettant de suspendre un cristal dans un mélange liquide dont on fait varier la température. Cette méthode est très précise ($0,01\%$ environ) mais demande au moins trois heures par mesure ainsi qu'une calibration très poussée du picnomètre et du thermomètre. De plus, les mesures sont limitées à la température ambiante et l'écart des températures de flottaison est de 15° environ.

Pour mesurer les densités d'échantillons de désoxyribonucléate de sodium (Na DNA), Franklin et Gosling (1953) ont opéré par flottaison dans le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone à des températures comprises entre -10°C et $+30^{\circ}\text{C}$. La densité du solide a été obtenue en se référant à la courbe reliant la densité du liquide à la température.

Nous avons utilisé la même technique que Franklin et Gosling mais nous n'étions malheureusement pas au courant de leurs travaux quand nous avons entrepris nos propres expériences.

Nous avons cependant étendu cette méthode pour permettre la mesure des densités comprises entre $0,8$ et $2,5\text{ g/cm}^3$ à des températures variant de -110°C à $+200^{\circ}\text{C}$ environ.

Notons enfin que cette méthode dépend du fait que la densité est fonction de la température et qu'en général le coefficient de dilatation thermique d'un liquide est environ

(1) Une note moins détaillée sur cette méthode a été publiée dans *Acta Crystallographica* (Wunderlich, 1957).

dix fois supérieur à celui d'un solide. Plus cet écart est grand, plus seront précises les mesures de densité du solide.

Partie expérimentale.

La méthode consiste à faire flotter les cristaux dans un liquide pur, en faisant varier soigneusement la température, donc la densité du liquide.

Appareil. — Nous représentons l'appareil sur la figure 1, monté pour effectuer des mesures de densités à basse température.

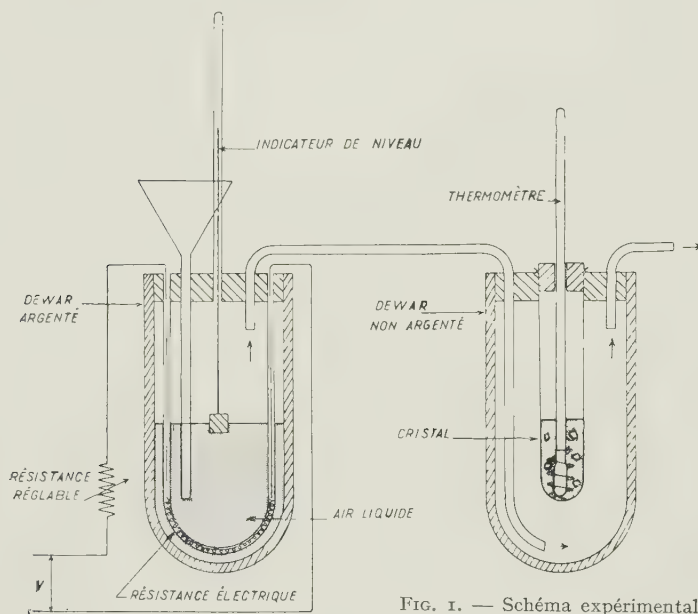


FIG. 1. — Schéma expérimental.

Il consiste en un Dewar d'un litre, non argenté, fermé par un bouchon, percé de trois trous. Les deux trous latéraux sont réservés aux tubes d'entrée et de sortie d'air et celui du centre, au tube à essai (15 cm de long et 2 cm de diamètre) dans lequel la suspension est effectuée. Une spirale souple en fil métallique entoure le réservoir de mercure et le fond du tube à essai contre les risques de cassure. Le tube contenant les cristaux et 5 cm³ de liquide est refroidi ou chauffé par un courant d'air sec, à débit constant.

Pour atteindre de basses températures, on peut faire bouillir de l'air liquide, à l'aide d'une résistance électrique contrôlée par un transfor-

mateur variable. On peut également refroidir de l'air comprimé, préalablement séché, en le passant dans une spirale de cuivre immergée dans un bain de neige carbonique/éther ou glace/sel selon la température voulue.

Pour faire des mesures au-dessus de la température ambiante, il suffit simplement de chauffer de l'air comprimé.

Dans tous ces cas la température est contrôlée facilement par le débit d'air et la température de suspension est stabilisée en dix minutes au plus.

Chaque cristal ou fragment de cristal donne toujours différentes valeurs de la densité, à cause des défauts (cavités, clivage, etc.). Par conséquent il est souhaitable de choisir une douzaine de cristaux, le plus lourd donnant la valeur la plus approchée.

Choix du liquide. — Les halogénures aliphatiques et aromatiques, ainsi que le sulfure de carbone et plusieurs composés aromatiques nitrés se prêtent bien à cette méthode.

En général il existe un grand écart entre leurs points de fusion et d'ébullition, et le liquide ne devient pas visqueux au voisinage de leur point de fusion. Pour ces liquides, le coefficient d'expansion thermique est égal à $1,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{°C}$ environ. Pour les composés minéraux, ce coefficient varie de 0,3 à $1,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{°C}$ environ.

Notons que le « Fréon » (CF_2Cl_2) est exceptionnel, ne gelant qu'à -160°C pour une variation totale de densité de $1,90 \text{ g/cm}^3$ (-160°C) à $1,48 \text{ g/cm}^3$ (-28°C). Son coefficient d'expansion thermique élevé ($3,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{°C}$) permet d'effectuer des mesures plus précises qu'avec les autres liquides.

Sur le tableau I ci-après, nous présentons une liste de 46 liquides permettant de mesurer des densités variant de $0,8$ à $3,3 \text{ g/cm}^3$ à des températures s'étalant entre -110 et $+200^\circ \text{C}$ environ. Les valeurs dans la troisième colonne ont été extrapolées d'après les valeurs de densité mesurées à plusieurs températures (Timmermans, 1950). Les valeurs dans les autres colonnes ont été tirées du même ouvrage.

TABLEAU I.

Tableau permettant de tracer la droite qui relie, pour chaque liquide indiqué, la densité et la température.

LIQUIDE	T. F. (1) (° C)	ρ extrapolé à la T. F. (g/cm ³)	T. E. (1) (° C)	ρ mesuré à 30° C (sauf indication) (g/cm ³)
Acétone	— 95	0,916	56,1	0,7846 (25° C)
Éthyle de benzène	— 95	0,968	136,25	0,8581
Toluène	— 95	0,974	110,8	0,8577
Chlorure d'isopropyle	— 117	1,034	34,8	0,8491
Chlorure de butyle normal	— 123	1,042	78,5	0,8755
Pyridine	— 41,5	1,044	115,4	0,9781 (25° C)
Chlorure d'isobutyle	— 131	1,045	68,8	0,8662
Acide acétique	— 16,6	1,054	118,1	0,9835 (80° C)
Chlorure de propyle normal	— 122,3	1,069	46,7	0,8799
Quinoline	— 15,6	1,121	237,1	1,0478 (80° C)
p-nitrotoluène	+ 51,6	1,125	238,5	1,1039 (75° C)
Chlorure d'éthyle	— 137	1,134	12,3	0,9239 (0° C)
o-chlorotoluène	— 36,5	1,136	159,2	1,0728
Chlorobenzène	— 45,2	1,177	131,7	1,0955
o-nitrotoluène	— 3,2	1,185	221,7	1,1041 (80° C)
p-dichlorobenzène	+ 53,2	1,251	173,8	1,2207 (80° C)
o-nitrophénol	+ 45,0	1,288	217,2	1,2482 (80° C)
Chlorure d'éthylène	— 35,3	1,333	83,5	1,2383
o-chloronitrobenzène	+ 44,2	1,349	245,7	1,2508 (135,3° C)
Chlorure d'éthylidène	— 97,5	1,360	57,3	1,1601
Acide chloracétique	+ 62,8	1,373	189,4	1,3518 (79,3° C)
Bromure d'isoamyle	— 111,9	1,373	120,7	1,1899
p-bromotoluène	+ 26,7	1,398	185,0	1,3319 (80° C)
Dichlorure de méthylène	— 96,5	1,424	40,2	1,3255 (20° C)
2 : 4 dinitrophénol	+ 112,9	1,436	—	1,4157 (132,5° C)
Sulfure de carbone	— 108,5	1,450	46,25	1,2483
Bromure d'isobutyle	— 117,4	1,467	91,4	1,2498
Bromure de butyle normal	— 112,3	1,516	101,6	1,2612
Bromobenzène	— 30,6	1,562	156,1	1,4142 (80° C)
Bromure de propyle normal	— 109,8	1,567	70,9	1,3348
Chloroforme	— 63,5	1,643	61,27	1,598 (15° C)
Tétrachlorure de carbone	— 23	1,677	76,7	1,5748
1, 1, 2, 2, tétrachloroéthane	— 42,5	1,693	146,2	1,5786
Bromure d'éthyle	— 118,6	1,732	38,4	1,4403
Iodure d'isobutyle	— 93,5	1,795	120,8	1,5869
Iodure de butyle normal	— 103	1,816	130,4	1,5989
Dichlorodifluorométhane (« Fréon »)	— 160	1,900	— 28	1,486 (— 30° C)
Iodobenzène	— 31,3	1,909	188,4	1,7391 (80° C)
Iodure d'isopropyle	— 90	1,916	89,5	1,6850
Iodure de propyle normal	— 98,7	1,974	102,4	1,7300
Dibromure d'éthylène	+ 9,9	2,210	131,6	2,1597
Iodure d'éthyle	— 110,9	2,230	72,3	1,9133
Iodure de méthyle	— 66,45	2,521	52,5	2,2510
Bromure de méthylène	— 52,7	2,684	97,0	2,4713
Bromoforme	+ 8,3	2,920	149,2	2,8646
Iodure de méthylène	+ 6,1	3,342	180 (décomp.)	3,2944

(1) T. F. : température de fusion ; T. E. : température d'ébullition.

Discussion de la précision.

Pour tous les liquides, nous avons supposé que la densité varie linéairement avec la température. Cette approximation nous permet néanmoins de mesurer la densité du liquide avec une précision de $0,01 \text{ g/cm}^3$.

Il suffit que la température de suspension soit à $\pm 30^\circ \text{C}$ environ de celle à laquelle ont été mesurés les paramètres de la maille pour obtenir une précision de $0,01 \text{ g/cm}^3$ pour la densité du cristal.

Des mesures faites sur des composés de

densité connue ont donné des résultats à $\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$.

La précision sur les densités des hydrates de la soude (mesures faites entre -60 et -100°C) était également de $0,01 \text{ g/cm}^3$, sauf dans le cas de $\text{NaOH.H}_2\text{O}$, où la différence entre la densité mesurée et calculée d'après les paramètres de la maille était de $0,03 \text{ g/cm}^3$ (Wunderlich, 1958 a, b).

Nous pouvons donc affirmer qu'en général cette méthode permet de mesurer, en dix minutes environ, la densité d'un cristal, avec une erreur ne dépassant pas 1% .

BIBLIOGRAPHIE

- FRANKLIN, R. E. et GOSLING, R. G. (1953). — *Acta Cryst.*, 6, 678.
MIDGLEY, H. G. (1951). — *Acta Cryst.*, 4, 565.
STRAUMANIS, M. E. (1953). — *Amer. Mineral.*, 38, 662.
TIMMERMANS, J. (1950). — *Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds*. Elsevier, Amsterdam.
WUNDERLICH, J. A. (1957). — *Acta Cryst.*, 10, 433.
WUNDERLICH, J. A. (1958 a). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*
WUNDERLICH, J. A. (1958 b). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

Les Clathrates.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 14 juin 1958

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÈRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

J. SARRAILH.

